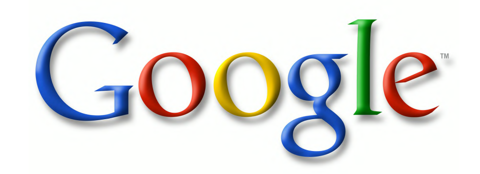
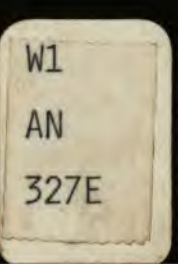
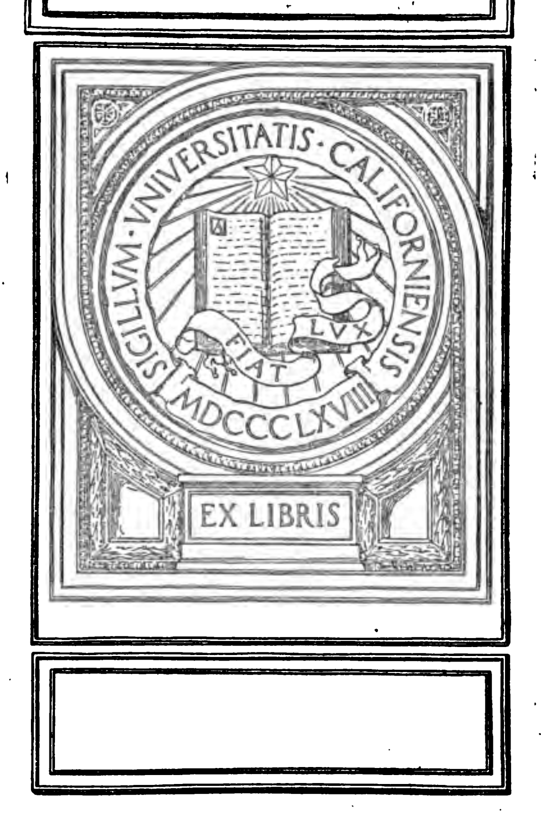



W1
AN
327E

UC-NRLF
B 3 729 855


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

1616

ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE
à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie
ET
REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU
SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE
Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :
C. CRINON
Directeur du **Répertoire de pharmacie.**

DOUZIÈME ANNÉE — TOME DOUZIÈME

PARIS
45 — RUE TURENNE — 45
—
1907

ERRATA

Dans le n° de février 1907, p. 77, 3e paragraphe, 2e ligne, au lieu de : « *25 centigrammes* », lire : *25 milligrammes* ».

Dans le n° de mars 1907, p. 119, supprimer le second paragraphe et le remplacer par ce qui suit :

« La correction est la suivante : $\frac{N \times V}{A \times 2}$.

Dans cette formule, *N* est le nombre obtenu en employant les coefficients ou les tables qu'on trouvera plus loin (et qui donnent la proportion des diverses substances en gramme par hectolitre d'alcool à 100°).

A est le degré alcoolique du liquide provenant de la distillation de l'eau-de-vie à analyser.

V est le volume final de 100 cc. de ce liquide alcoolique amené à 50° (voir table ci-après).

Exemple. — Une eau-de-vie marque 30° ; on en distille 275 cc. et l'on recueille 250 cc. ; ce distillatum marque 33° ; il faut donc ajouter, à 100 cc., 35 cc. d'alcool à 95°, ce qui donne un volume de 134 cc. 3 (voir table ci-après). Les nombres N obtenus en employant les coefficients et les tables devront subir la correction suivante : $\frac{N \times 134,3}{32 \times 2}$.

Dans le n° de mai 1907, p. 185, au lieu de : $x = \frac{10 \times y}{X}$, lire : $x = \frac{0.10 \times y}{X}$.

Dans l'article de M. Cormimbœuf, intitulé : *Etude analytique sur la recherche et l'identification des révélateurs photographiques*, qui a paru en deux fois dans les numéros de juin et juillet 1907, quelques erreurs doivent être rectifiées :

Dans le tableau qui se trouve aux pages 218 et 219, à la 6e ligne de la dernière colonne de droite, au lieu de : « *coloration rouge violet.* — 6 », il faut lire : « *coloration rouge violet.* — 5 ».

A la 7e ligne de la même colonne, au lieu de : « *aucune coloration.* — 5 », il faut lire : « *aucune coloration.* — 6 ».

Au dernier paragraphe de la page 221, pour la formule du pyrogallol, au lieu de : $C^6H \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$, il faut lire : $C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OH. \\ OH \end{cases}$

Au premier paragraphe de la page 222, pour la formule de l'adurol, au lieu de : $C^3H^3 \begin{cases} OH \\ OH \\ Cl \end{cases}$, il faut lire : $C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OH. \\ Cl \end{cases}$

A la 6e ligne de la page 223, au lieu de : « *ortol* », il faut lire : « *édinol* », et au lieu de : « *édinol* », il faut lire : « *ortol* ».

A la première ligne de la note du bas de la page 273, au lieu de : SO^4O^2, il faut lire : SO^4H^2

Dans la partie de l'article intitulé : *Dosage du cyanure de potassium dans les cyanures industriels*, qui se trouve page 324 (numéro d'août 1907), à la fin de la deuxième formule, au lieu de : Fe(OH), lire : $Fe(OH)^3$.

Dans l'article de M. Mestrezat, paru dans le n° de septembre 1907, p. 349, à la note de bas de page, 2e ligne, au lieu de : « *acide tartronique* », lire : « *acide tartromalique* ».

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1907.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la détermination du pouvoir calorifique des gaz et des liquides volatils,

Par M. E. Goutal.

L'emploi des calorimètres agissant sous pression d'oxygène (bombe calorimétrique Berthelot-Vielle, obus Mahler et leurs modifications diverses) peut entraîner, dans quelques cas, des erreurs notables, résultant de la combustion incomplète des corps gazeux ou volatils.

Utilisant souvent, depuis 1891, l'obus émaillé de Mahler, j'ai pu me rendre compte, tout d'abord, combien il est indispensable de faire varier les quantités d'oxygène introduites dans le calorimètre, suivant la nature des gaz soumis aux expériences.

Entre le demi-volume utilisable pour la combustion complète des gaz pauvres industriels et les cinq volumes employés pour brûler le gaz d'éclairage, il existe une série d'étapes intermédiaires, nécessaires à observer pour réaliser la combustion complète des différents mélanges gazeux.

Si la composition du gaz combustible à étudier au calorimètre peut être fixée approximativement tout d'abord, il est facile de déterminer d'avance la quantité d'oxygène à introduire ; mais, dans certains cas (particulièrement dans l'étude des mélanges complexes d'hydrocarbures pétrolifères gazeux et volatils), cette étude analytique préalable devient assez complexe.

Il est alors nécessaire d'effectuer plusieurs combustions avec des quantités progressivement croissantes d'oxygène, et de ne prendre comme chiffre définitif que celui fourni par deux expériences consécutives.

Je citerai, à titre d'exemples, les nombres obtenus avec une quantité constante de gaz de pétrole variés et une proportion croissante d'oxygène :

1 atmosphère d'oxygène	2.734 cal.	
2 atmosphères d'oxygène (2 vol.) . .	2.976 cal.	3.650 cal.

3 atmosphères d'oxygène.	2.970 cal.	4.766 cal.	5.338 cal.
4 atmosphères d'oxygène.		4.895 cal.	6.144 cal.
5 atmosphères d'oxygène.		4.897 cal.	6.590 cal.
6 atmosphères d'oxygène.			6.983 cal.
7 atmosphères d'oxygène.			6.992 cal.

Pour le premier de ces gaz, contenant environ 10 p. 100 d'hydrocarbures en C^nH^{2n}, la combustion complète est obtenue avec 2 vol. d'oxygène ; pour le deuxième contenant 25 p. 100 d'hydrocarbures variés, il faut 4 atmosphères ; pour le troisième à 45 p. 100 d'hydrocarbures, il en faut 6.

On ne peut d'ailleurs pas tourner la difficulté en ajoutant dès le début un excès notable d'oxygène, car l'inflammation ne se produirait pas avec les gaz pauvres, ou bien la combustion serait de nouveau incomplète, même en présence d'un combustible solide accessoire.

Ainsi, ayant signalé, en 1904, la présence constante de l'hydrogène dans l'oxygène électrolytique fourni par l'industrie (1), j'attirai l'attention sur le fait que cet hydrogène ne brûle jamais complètement dans les expériences calorimétriques exécutées sur les solides et les liquides ; à tel point que l'emploi de l'oxygène contenant une certaine quantité d'hydrogène est impraticable à l'obus, même si l'on prend soin de faire, avec cet oxygène, la combustion préalable d'une substance de pouvoir calorifique connu, dans le but d'établir une correction tenant compte de la chaleur apportée par l'hydrogène dans chaque essai.

En effet, l'hydrogène brûle incomplètement, et l'apport de chaleur résultant de cette combustion incomplète *varie dans le même sens que le pouvoir calorifique du combustible essayé.*

En utilisant un oxygène contenant 1,9 p. 100 d'hydrogène, je rappelle que j'ai trouvé, avec l'obus Mahler, sous 25 atmosphères de pression, les écarts suivants avec les chiffres théoriques :

1 gr. de naphtaline	+ 682 calories	(chiffre théorique 9.692).
0 gr. 800 —	+ 597 —	(— 7.754).
0 gr. 500 de sucre	+ 378 —	(— 1.981).

Cette combustion incomplète des produits gazeux en présence d'un trop grand excès d'oxygène peut entraîner une erreur sensible dans la détermination du pouvoir calorifique des corps liquides très volatils.

(1) *Annales de chimie analytique, 1904,* p. 242.

Ceux-ci sont pesés dans une ampoule de verre à pointes effilées et soudées à la lampe, par lesquelles on fait passer le fil de fer servant d'amorce. L'ampoule se place dans la capsule de porcelaine suspendue dans l'obus, et l'on recommande de briser les pointes de l'ampoule avant la fermeture, pour permettre l'accès de l'oxygène jusqu'au contact du liquide.

Or, pendant les quelques instants qui s'écoulent entre la fermeture de l'obus et la mise en feu, une certaine quantité d'hydrocarbures se volatilise dans l'appareil, et cette quantité volatilisée échappe partiellement à la combustion, qui ne peut se propager dans une masse gazeuse trop riche en oxygène.

Il devient indispensable de maintenir l'ampoule hermétiquement close dans l'obus même, ce qui exige une certaine épaisseur de verre pour résister à la pression des 25 atmosphères d'oxygène employées pour la combustion. Il faut utiliser également une source électrique plus intense que celle produite par la simple batterie au bichromate qui accompagne généralement l'appareil. Sans cette dernière précaution, le fil de fer servant d'amorce se coupe très souvent au ras du verre sans provoquer d'explosion.

Moyennant ces précautions, la combustion est toujours complète.

Nous citerons, à titre d'exemple, les résultats calorimétriques suivants, obtenus avec ampoule fermée et ampoule ouverte sur un même produit très volatil :

Ampoule fermée : 10.550 cal. et 10.543 cal. ;

Ampoule ouverte : 9.300 cal., 9.460 cal. et 9.675 cal.

Cette façon d'opérer entraîne, pour l'obus émaillé, un certain inconvénient : l'explosion produite au moment de l'éclatement de l'ampoule est souvent violente. Le choc qui en résulte contre les parois de l'obus se perçoit d'ailleurs fort bien, et, en ouvrant l'appareil, on constate que l'émail résiste assez mal à de pareilles brutalités. Il se détache par petites plaquettes nombreuses et se trouve parsemé de petites boules de verre fondu qui s'y implantent plus ou moins.

Pour ce genre particulier d'essais, l'obus à revêtement de platine, ou, plus économiquement, un simple obus en ferro-nickel non émaillé, peuvent seuls être utilisés. Les causes d'erreur pouvant résulter, dans ce dernier cas, d'une faible attaque du ferro-nickel ne doivent pas avoir d'importance pour les déterminations industrielles.

De la distillation et de la dessiccation dans le vide à l'aide des basses températures,

Par MM. d'Arsonval et Bordas.

La dessiccation des substances nécessite souvent des précautions pour éviter leur altération. Il faut donc, dans ce cas, opérer soit à l'abri de l'air, soit à une température inférieure à celle où commence l'altération des produits. En pratique, on obvie à ces inconvénients par l'emploi d'appareils spéciaux, à distillation sous pression réduite, ou simplement en se servant de la cloche à vide dite *à dessiccation.*

Dans l'un et l'autre cas, le vide obtenu ne peut être parfait, attendu que les vapeurs qui se dégagent développent une tension telle que le vide est détruit même sous les cloches renfermant des corps absorbants, tels que SO^4H^2 ou P^2O^5.

Nous avons imaginé un appareil (1) qui permet de conserver le vide primitif aussi longtemps que dure la distillation : les vapeurs dégagées sont immédiatement condensées, au fur et à mesure de leur production. La condensation est obtenue au moyen de basses températures produites à l'aide d'air liquide ou d'acide carbonique en neige dissous à l'état pâteux dans l'acétone. Par conséquent, toute tension de vapeur antagoniste est, de ce fait, annulée. En outre les produits de la distillation ne sont aucunement altérés et sont recueillis sans perte; ils peuvent être examinés, pesés au besoin, après leur liquéfaction.

D'autre part, le dispositif de notre appareil permet d'obtenir un vide absolu, au moyen d'un tube à charbon de bois qui absorbe les dernières traces de gaz et, le cas échéant, l'air qui pourrait pénétrer par des joints incomplètement obturés de l'appareil. Pour s'assurer qu'il n'existe aucune fuite, nous utilisons le tube de Crookes comme manomètre ; c'est, à vrai dire, celui qui nous rend le plus de services dans la circonstance.

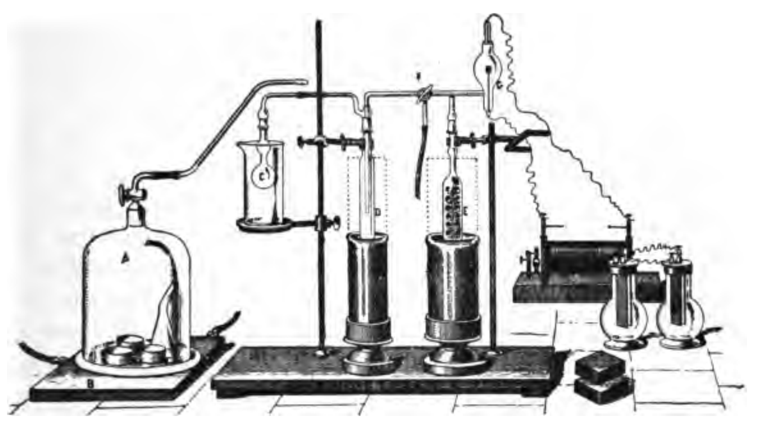
Ce principe étant établi, nous allons donner la description des différentes parties de notre appareil à distiller dans le vide, ainsi que sa manipulation.

Il se compose essentiellement (figure ci-contre) :

1° D'un tube D, condenseur de vapeur, dont l'extrémité supérieure s'adapte à un tube horizontal par un rodage à l'émeri. Il communique, à gauche, avec un ballon C ou une cloche A, à robinet, montée sur platine rodée ; à droite, avec le tube à charbon E, au moyen d'un tube horizontal recourbé verticalement et

(1) Cet appareil est construit par la maison Thurneyssen, 58, rue Monsieur le Princc, Paris.

dont l'extrémité pénètre aux trois quarts dans l'intérieur du tube condenseur D ;



APPAREIL D'ARSONVAL & BORDAS
pour distillation dans le vide

2o D'un tube à charbon E, également relié à l'appareil par un rodage à l'émeri. Il renferme du charbon de bois, qui a été débarrassé de tous les gaz occlus et des huiles empyreumatiques par un chauffage préalable en vase clos. Pour augmenter la surface de contact du charbon avec le tube, ce dernier porte des cavités extérieures, système Vignereux.

Un robinet à trois voies F fait communiquer l'appareil avec une trompe à eau. De plus, ce robinet peut isoler la partie droite de la partie gauche de l'appareil. Le tube horizontal est terminé à l'extrémité droite par une ampoule de Crookes formant manomètre ; les électrodes sont reliées à une bobine d'induction. Enfin, deux tubes de d'Arsonval-Dewar permettent de contenir le liquide réfrigérant, soit air liquide soit CO^2 en neige dissous dans l'acétone.

Remarque. — Dans le montage de l'appareil, les joints à l'émeri sont enduits d'une graisse formée, par parties égales, de vaseline et de cire d'abeilles.

Fonctionnement. — Les deux vases de d'Arsonval-Dewar étant remplis d'air liquide ou de CO^2 dissous dans l'acétone, le ballon C contenant un produit à distiller (ou la cloche A, renfermant des produits à dessécher, montée sur platine B) est reliée par un caoutchouc à vide avec l'extrémité du tube horizontal de l'appareil.

Plonger le tube D dans le liquide réfrigérant, en soulevant avec précaution le vase de d'Arsonval-Dewar.

Faire le vide, dans tout l'appareil, au moyen de la trompe à eau et par l'intermédiaire du robinet à trois voies F. La distillation commence aussitôt que la trompe produit son effet ; les vapeurs arrivent dans le tube D par le haut, tombent verticalement et se congèlent immédiatement au contact de la paroi froide. La trompe ayant donné son vide maximum, on l'interrompt au moyen du robinet F, et l'appareil n'a donc plus de communication avec l'extérieur.

Plonger le tube à charbon E dans le liquide réfrigérant en soulevant doucement le vase de d'Arsonval-Dewar. A ce moment, si l'on fait passer l'étincelle dans le tube de Crookes, on constate, d'après l'effluve, que le vide devient de plus en plus parfait, car on passe successivement du vide de Geissler au vide de Crookes et enfin à celui de Hittorf. Ce dernier n'est obtenu qu'avec l'air liquide, celui de Geissler avec CO^2 acétoné.

La distillation se fait, dès lors, normalement ; nous ferons remarquer que le tube D doit plonger dans le liquide réfrigérant, de telle sorte que l'extrémité du tube inférieur à D soit à 0m.03 environ du niveau du liquide réfrigérant. Au fur et à mesure que les vapeurs se congèlent, on monte le vase de d'Arsonval-Dewar, de manière que le tube D ne puisse pas se boucher (1). On constate, du reste, que la distillation se fait convenablement en observant le dégagement de CO^2 ou d'air qui s'échappe du vase de d'Arsonval-Dewar.

Lorsque la distillation ou les dessiccations sont terminées, faire rentrer l'air doucement par le robinet F, qui se dessèche en pénétrant dans l'appareil par suite de la condensation de la vapeur d'eau au contact de la paroi froide.

Remarque. — Il faut faire attention de ne pas laisser rendre les gaz du charbon sans les mettre en communication avec l'atmosphère ; car, la pression des gaz produite par l'échauffement du tube à charbon pourrait produire une rupture de l'appareil. En outre, il suffit de laisser le charbon dégager ses gaz, à la tempé-

(1) Dans le cas où le tube D viendrait à se boucher, le dégagement précipité se ralentirait, la cloche et les tubes se recouvriraient de vapeur d'eau. Pour rétablir la distillation, on enlèverait le tube D de la manière suivante :

Fermer le robinet R de la cloche ; tourner le robinet à trois voies F, de telle sorte que le tube à charbon soit isolé ; retirer le tube D, qui est alors nettoyé, séché et replacé ; faire communiquer le tube D avec la trompe à eau et faire le vide, le tube à charbon E et la cloche A restant toujours isolés ; au bout de 3 minutes, isoler la trappe qui a produit son effet maximum et mettre le tube D en communication avec le tube à charbon. Les gaz résiduels sont instantanément absorbés ; ouvrir le robinet R, et la distillation continue comme précédemment.

rature ordinaire, pour qu'il soit suffisamment régénéré. Cependant, de temps en temps, on peut chauffer à 50° environ le tube à charbon, en même temps qu'on fait le vide sur le tube ; on a ainsi une régénération complète du charbon.

En résumé, grâce à ce dispositif, on peut obtenir, en 3 heures, des extraits de vins qui réclament, comme on le sait, 3 jours de dessiccation dans le vide. Il en est de même pour les extraits de vins de liqueurs, de cidre, de bière, etc.

On peut dessécher complètement et en quelques minutes, et cela sans altération, des farines, des sucres, ainsi que des sérums, vaccins, etc.

Les distillations de substances altérables à l'air se font aussi avec la plus grande facilité ; cette méthode est susceptible de nombreuses applications dans les recherches toxicologiques et, en général, dans tous les cas portant sur des produits facilement oxydables.

Nouvel appareil pour la production de l'hydrogène sulfuré,

Par M. le professeur Dr F. Ranwez.

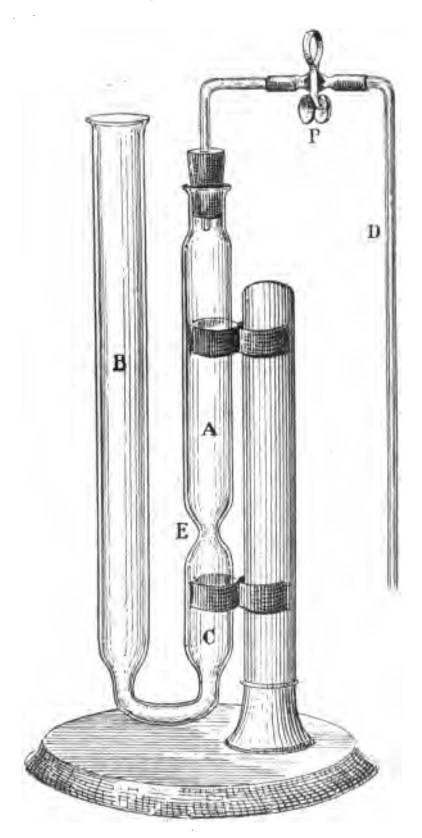
Pour qu'il rende tous les services qu'on est en droit d'en attendre, un appareil à hydrogène sulfuré doit être susceptible d'un fonctionnement intermittent, c'est-à-dire que le dégagement doit pouvoir être provoqué ou arrêté à tout moment, sans difficulté. C'est le cas pour notre appareil, comme pour la majorité des appareils similaires ; mais ceux-ci offrent de sérieux inconvénients : presque tous sont très coûteux, de construction ou de maniement compliqué ; généralement de grandes dimensions, ils nécessitent conséquemment, pour leur mise en marche, de grandes quantités de réactifs. C'est ainsi que l'instrument le plus usité, celui du type Kipp, à trois boules superposées, est habituellement coté à des prix qui varient entre 10 et 15 fr. ; le plus petit modèle exige, pour son fonctionnement, près de deux tiers de litre d'acide convenablement dilué. Ce genre d'appareil convient très bien pour les laboratoires d'enseignement, où l'on emploie l'hydrogène sulfuré constamment et en quantité considérable.

Lorsqu'on n'a l'occasion de se servir d'hydrogène sulfuré que de loin en loin et qu'on n'utilise chaque fois que de petites quantités de gaz, il faut un appareil de fonctionnement et de nettoyage aisés, dépourvu des nombreux robinets ou bouchons à l'émeri qui adhèrent et qui cassent, n'exigeant, pour sa mise en marche, que de petites quantités de réactifs ; il faut, d'autre part, que

l'appareil permette un fonctionnement intermittent, et qu'il puisse, tout en restant monté et chargé des réactifs, séjourner quelque temps inactif.

Nous croyons avoir rempli ces conditions.

L'appareil est essentiellement constitué par un tube en verre coudé en U (ACB). Une des deux branches AC présente un étranglement E, qu'on obstrue par un tampon de verre filé peu serré ou par quelques fragments de verre concassé ; on introduit en A des fragments de sulfure de fer concassé (30 à 50 gr. suffisent) jusqu'à mi-hauteur du tube, et l'on ferme au moyen du bouchon muni d'un tube de dégagement D, qu'on peut ouvrir ou fermer à volonté au moyen d'une pince P (1). Cette pince étant fermée, on verse dans la branche B de l'acide chlorhydrique convenablement dilué, jusqu'aux 3/4 de sa hauteur (100 à 120 cc. d'acide dilué suffisent). Si l'on maintient fermée la pince P, l'air emprisonné en A empêche l'acide de monter suffisamment dans la branche AC, et conséquemment de venir en contact avec le sulfure. L'appareil fonctionne aussitôt qu'on ouvre la pince ; l'acide monte en A, et le dégagement se produit abondant, aussi longtemps que dure le contact. Si l'on ferme la pince, le gaz qui continue à se former refoule le liquide dans la branche B ; le sulfure se débarrasse ainsi de l'acide, et les faibles quantités de celui-ci qui l'imbibent sont rapidement neutralisées ; l'appareil se trouve au repos. On peut répéter le fonctionnement aussi longtemps que l'acide est assez fort ; lorsqu'il est devenu trop faible, il suffit de le déver-



(1) On peut remplacer la pince P par un robinet de verre.

ser par B et de le remplacer, en ajoutant éventuellement une nouvelle quantité de sulfure.

Avec 50gr. de sulfure de fer, l'appareil peut dégager plus de 12 litres d'acide sulfhydrique ; c'est plus qu'il n'en faut pour de nombreux essais analytiques.

Le reste de l'appareil, qui n'est qu'accessoire et qui est simplement destiné à en faciliter le maniement, est un simple support à colonnes avec des pinces d'attaches (1).

Réactions colorées de quelques composés organiques,

Par M. le professeur E. Pinerua Alvarez, de l'Université de Madrid.

En 1905, j'ai indiqué un réactif général des polyphénols et de leurs isomères : l'hydrate de bioxyde de sodium ($Na^2O^2,8H^2O$), préparé en employant le bioxyde de sodium ($Na^2O^2 = 2NaO$) l'alcool éthylique pur et l'eau froide ou refroidie. Avec ce même réactif, on peut identifier les composés que nous citons plus bas. On opère de la manière suivante : dans une petite capsule de porcelaine, on met de 0gr.05 à 0gr.10 du corps à examiner, 0gr.20 à 0gr.30 de bioxyde de sodium et 5 cc. d'alcool, et l'on ajoute, après avoir laissé réagir ces corps pendant 4 à 6 minutes, 15 cc. d'eau distillée.

Les colorations qui se produisent sont les suivantes :

Emodine. — Couleur rose intense, qui devient jaune avec quelques gouttes d'acide acétique.

Chrysarobine. — Couleur lie de vin, qui persiste lorsqu'on ajoute de l'eau ; l'acide acétique fait virer la couleur au jaune.

Bioxyànthraquinone 1. 2. — Très belle couleur bleu-violacé, qui persiste si l'on ajoute de l'eau. Si l'on immerge la capsule dans le liquide, en soufflant, les bords de la tache deviennent rouges. Avec les acides, le liquide prend une couleur jaune intense.

L'*alizarine* de la garance produit une coloration encore plus violacée, et, avec les acides, le liquide devient orangé.

Trioxyantraquinone 1. 2. 4. — Couleur rouge violacé intense, qui passe au rouge-cerise lorsqu'on ajoute de l'eau.

Acide chrysophanique. — Couleur rouge-cerise, qui, avec l'eau, devient plus vive.

Acide rosolique. — Couleur pourpre intense, persistant au contact de l'eau.

(1) L'appareil est construit par la Pharmacie centrale de Belgique, à Hal, qui vend l'appareil complet 4 fr. et le verre seul, sans support, 2 fr.

Purpurine-alizarine. — Belle couleur rose intense, persistant au contact de l'eau.

Anthragallol. — Couleur bleue obscure, presque noire, persistante.

Dioxyquinone. — Couleur marron-jaune, qui, avec l'eau, passe au rouge.

Acide ellagique. — Couleur marron-noir, qui devient jaune lorsqu'on ajoute de l'eau.

(*Extrait d'une note présentée au VI*[e] *Congrès de chimie appliquée de Rome, 1906*).

Sur la présence de l'acide salicylique dans les tomates ; la question des expertises,

Par M. H. Pellet.

MM. C. Formenti et A. Scipiotti ont publié dans le *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel* (1906, n° 5) un mémoire très complet sur la composition des tomates italiennes ; ils ont constaté, dans ces tomates, la présence de l'acide salicylique en quantité appréciable, représentant jusqu'à 2 milligr. par kilog, c'est-à-dire ce qui a été également trouvé dans les vins et dans divers végétaux par plusieurs chimistes.

D'après cela, il semble résulter que l'acide salicylique peut se rencontrer à l'état naturel dans une quantité considérable de produits alimentaires. Et alors la question de savoir si des produits alimentaires soumis à l'analyse ont été salicylés ou non ne doit plus être basée sur *une analyse qualitative*, mais sur une *analyse quantitative.*

Par conséquent, que doivent faire les experts lorsqu'ils ont à essayer un produit dans lequel ils ont trouvé une quantité appréciable d'acide salicylique, c'est-à-dire quelques milligrammes ?

Afin d'éviter toute difficulté, M. le professeur Ferreira da Silva a présenté à une section du sixième Congrès international de chimie appliquée, tenu à Rome en 1906, une proposition signée de plusieurs chimistes et demandant qu'on ne considère pas comme salicylés les produits ne renfermant que 10 milligr. d'acide salicylique par kilog. Cette proposition, que nous avons nous-même défendue, a été adoptée par le Congrès de Rome, et le vote émis à ce sujet se justifie, car on n'a trouvé jusqu'ici, dans les végétaux ou dans les autres produits alimentaires soumis à l'analyse, que des quantités d'acide salicylique inférieures à 2 ou 3 milligr., mais on peut arriver à en trouver des quantités plus importantes.

D'autre part, lorsqu'on doit employer l'acide salicylique comme agent de conservation, il est nécessaire d'atteindre des quantités représentant au minimum 30 milligr. par kilog.

Au premier Congrès international d'hygiène alimentaire et de l'alimentation rationnelle qui a eu lieu à Paris du 22 au 27 octobre 1906, la proposition de M. Ferreira da Silva n'a pas été admise.

On a décidé que, dans le cas où un produit serait reconnu comme contenant de l'acide salicylique, il y avait lieu de doser d'abord cet acide et ensuite de se procurer des échantillons dudit produit à l'état normal et de provenance certaine, afin de doser également l'acide salicylique et de voir si réellement il y a une différence imputable au salicylage.

Cette manière d'opérer peut, selon nous, donner lieu à des difficultés parfois insurmontables.

Prenons, par exemple, le cas des tomates italiennes. A Paris. un expert analyse des tomates et trouve 2 à 3 milligr. d'acide salicylique par kilog. ; le plus souvent, il lui sera impossible de connaître la provenance des dites tomates. Elles seront bien d'Italie, mais de quelle province ?

Or, d'après MM. C. Formenti et A. Scipiotti, certaines tomates ne renfermeraient pas d'acide salicylique ou n'en renfermeraient que des traces, tandis que d'autres en contiendraient 2 milligr. par kilog., suivant la provenance.

Il est même possible que des tomates de la même province renferment de l'acide salicylique une année et n'en contiennent pas l'année suivante.

De même, lorsqu'il s'agit de confitures de fraises, par exemple, comment feront les experts pour se procurer des échantillons de produits de même provenance, alors que les échantillons peuvent être analysés un an et même davantage après la récolte des fruits ?

Nous croyons que la question n'a pas été suffisamment étudiée par nos collègues et que la proposition de M. Ferreira da Silva sera prochainement reprise et acceptée, car il nous semble que la quantité de 10 milligr. d'acide salicylique par kilog. de matière ne peut être nuisible, et il est certain, en outre, que des produits qu'on aurait additionnés d'acide salicylique en vue d'assurer leur conservation seront toujours plus chargés de cet acide que les produits naturels.

L'adoption de la proposition de M. Ferreira da Silva éviterait bien des difficultés dans les expertises.

Ceux qui ont assisté au Congrès international de Rome pour-

ront toujours adopter la proposition de MM. A. J. Ferreira da Silva et Mastbaum, et l'avenir nous apprendra si cette manière de voir est préjudiciable aux intérêts des consommateurs.

Néanmoins, l'opinion émise par la 3e section du premier Congrès d'hygiène alimentaire de Paris pourrait être adoptée, non plus lorsque les doses d'acide salicylique seraient inférieures à 10 milligr., mais lorsqu'elles varieraient, par exemple, de 10 à 15 ou 20 milligr. par kilog.

Dans ce cas, la façon de procéder recommandée par le Congrès d'hygiène alimentaire présenterait l'avantage de fixer l'expert sur la question de savoir si la substance analysée par lui a été additionnée frauduleusement d'une faible dose d'acide salicylique ; d'autre part, elle permettrait de se rendre compte si une même substance peut, suivant une circonstance quelconque, contenir une dose d'acide salicylique supérieure à 10 milligr.

Cette hypothèse n'a rien d'invraisemblable, et nous le prouverons par l'exemple suivant : le raffinose existe généralement dans la betterave dans la proportion de 0,01 à 0,03 p. 100, ce qui correspond à une quantité de raffinose en mélasse normale variant de 0,20 à 0,60 p. 100. Ces chiffres étaient à peu près admis par tous les chimistes de sucrerie, lorsque, l'an dernier, on a trouvé des mélasses normales contenant jusqu'à 2 p. 100 de raffinose. La betterave devait donc en renfermer une dose supérieure à celle généralement admise.

Il n'est pas impossible que l'acide salicylique subisse de semblables variations. Il faut donc être très prudent avant de conclure lorsqu'on trouve des quantités d'acide salicylique très faibles et toujours au-dessous de la quantité qui a été reconnue nécessaire pour agir efficacement comme agent de conservation, quantité qu'on considère comme ne devant pas être inférieure à 3 gr. par hectolitre de vin ou par 100 kilog. de substance quelconque à conserver.

Le réactif de Nessler appliqué à la caractérisation des gommes.

Par M. Jean Vamvakas, à la Canée.

J'ai déjà mentionné dans les *Annales de chimie analytique* (1906, page 162) que le réactif de Nessler donne à froid des précipités caractéristiques avec la saponaire, la dextrine, le glucose et la réglisse.

A la suite d'autres expériences avec ce même réactif, j'ai cons-

taté qu'il donne aussi des précipités plus ou moins caractéristiques avec les gommes et avec la gélatine.

On avait déjà signalé les réactions du bichlorure de mercure sur la gélatine, mais il n'est pas à ma connaissance qu'une semblable réaction sur les gommes ait été observée.

J'ai fait avec la liqueur de Nessler des expériences sur les gommes suivantes : gomme d'amandier, gomme arabique et gomme adragante, et j'ai obtenu les réactions ci-après :

1° *Gomme d'amandier.* — En solution très concentrée, cette gomme donne, à froid et après agitation, avec le réactif de Nessler, un précipité gommeux de couleur crème. La même réaction se produit lorsque le mélange est chauffé à l'ébullition.

Cette réaction n'est pas appréciable sur les solutions diluées de gomme.

Si l'on ajoute une certaine quantité d'acide tartrique à une solution concentrée de gomme d'amandier, avant de la mélanger avec le réactif de Nessler, le précipité gommeux ne se produit ni à froid, ni à chaud.

2° *Gomme arabique.* — Le réactif de Nessler donne à froid, avec une solution de gomme arabique concentrée à 30 p. 100, après agitation, une émulsion trouble, de couleur gris sale, et il se forme, au bout de quelque temps, un précipité gris au fond du récipient.

En opérant à la température de l'ébullition, le précipité gris se forme immédiatement ; mais ce précipité ne se produit qu'en très minime quantité si l'on additionne d'acide tartrique la solution de gomme avant d'ajouter la liqueur de Nessler et de porter à l'ébullition.

3° *Gomme adragante.* — Cette gomme ne présente aucune réaction ni à froid, ni à chaud avec le réactif de Nessler : si l'on ajoute de l'acide tartrique avant de verser la liqueur de Nessler, et si l'on porte à l'ébullition, il se produit quelque temps après un trouble de couleur orangé sale, qui se dépose.

Ces réactions peuvent être utilisées pour caractériser et différencier ces diverses gommes.

Quoique les réactions obtenues avec les gommes ne soient pas très appréciables, elles démontrent néanmoins l'action réductrice exercée sur les gommes par le réactif de Nessler.

Recherche des falsifications du beurre, à l'aide de la graisse de coco et de l'oléo-margarine,

par M. LUCIEN ROBIN,
Chimiste au Laboratoire municipal de Paris (1).

En examinant avec attention les chiffres obtenus avec la méthode d'analyse des beurres que j'ai indiquée précédemment (2), on remarque que le rapport entre le chiffre de saponification de la margarine (197), et celui du soluble eau (0,11), est très élevé et égal à 1791 :

$$\frac{197}{0,11} = 1791,$$

tandis que celui des mêmes chiffres minima, donnés par les beurres purs, est assez faible :

$$\frac{223}{5,92} = 37,6.$$

J'ai pensé qu'un beurre qui aurait reçu une addition de 10 p. 100 de margarine, par exemple, devrait donner un rapport supérieur à 37,6, à condition toutefois que ce chiffre soit, sinon absolument fixe, du moins assez peu variable.

J'ai calculé ce rapport pour tous les beurres purs que j'ai analysés par ma méthode, ce qui m'a donné des chiffres très voisins :

Maximum	38,0
Minimum	34,6

Ayant déterminé ensuite le rapport de 25 beurres différents que j'avais margarinés à 10 p. 100, j'ai obtenu, pour 28 d'entr'eux, un rapport supérieur à 39 et une seule fois 38.

Il me semble donc qu'il serait intéressant de calculer ce rapport.

Je ferai seulement remarquer que le chiffre maximum de 39, que je propose pour les beurres purs, ne peut être appliqué que si l'on s'est servi de ma méthode d'analyse pour déterminer l'indice de saponification et le soluble eau, car il devrait être modifié si l'on en suivait une autre.

Appliquant le même calcul aux beurres que j'avais cocotés à 10 p. 100, j'ai trouvé, 24 fois sur 25, un rapport supérieur à 39 et une fois 38,8, quoique le rapport $\frac{\text{indice de saponification}}{\text{soluble eau}}$ du coco

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.
(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 446.

pur, qui oscille entre 129 et 142, suivant les marques, soit très inférieur à celui que donne la margarine.

Cela s'explique très simplement : en effet, si l'on ajoute du coco à un beurre, on augmente l'indice de saponification, tandis que le soluble eau est diminué ; par conséquent, le rapport deviendra supérieur à celui que donne le beurre pur.

On voit, en résumé, que le rapport $\frac{\text{indice de saponification}}{\text{soluble eau}}$ peut utilement intervenir, comme indice supplémentaire, dans la recherche des falsifications des beurres, en prenant 39 comme rapport maximum que doivent donner les beurres normaux, si l'on applique la méthode d'analyse que j'ai décrite.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

La réaction magnésienne de Schlagdenhauffen appliquée à la recherche des halogènes. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1906). — Nos lecteurs connaissent la réaction proposée par Schlagdenhauffen pour caractériser les sels de magnésie, réaction qui consiste en une coloration rouge que ces sels produisent au contact de l'hypoïodite de soude obtenu extemporanément en faisant dissoudre de l'iode dans une solution de soude jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte jaune d'or.

A cause de l'instabilité du réactif à l'hypoïodite de soude, M. Grimbert a proposé de le remplacer par une solution d'iodure de potassium, qu'on ajoute à la solution magnésienne ; on verse ensuite dans le mélange de l'hypochlorite de soude (1).

M. Bellier a proposé d'opérer en remplaçant la solution d'iodure de potassium de M. Grimbert par une solution d'iodure de potassium saturée d'iode et l'hypochlorite alcalin par une solution de soude (2).

En examinant de près ces diverses modifications au procédé primitif de Schlagdenhauffen, M. Denigès a constaté que l'hypobromite de soude, ajouté à un mélange de sel magnésien et d'iodure alcalin, donne la réaction de Schlagdenhauffen.

M. Denigès propose donc de remplacer l'hypochlorite de soude, qu'on n'a pas toujours sous la main dans les laboratoires, par l'hypobromite de soude préparé extemporanément suivant la formule usitée pour le dosage de l'urée (brome, 1 cc. ; lessive des savonniers, 10 cc. ; eau, 20 cc.).

(1) Voir *Annales de chimie analytiqne, 1906,* p. 266.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1906,* p. 283.

L'hypobromite de soude ne le cède en rien au réactif Bellier au point de vue de la sensibilité ; il donne encore un léger précipité avec une solution magnésienne ne contenant que 1/20000 de magnésium métal et une coloration rougeâtre avec une liqueur deux fois moins concentrée.

On opère la réaction de la manière suivante : on ajoute à 10 cc. d'une solution neutre ou neutralisée de sel magnésien 1/2 cc. d'une solution d'iodure de potassium au dixième ou un petit cristal de ce sel ; on ajoute ensuite, goutte à goutte. en agitant, de l'hypobromite de soude. Si la solution magnésienne est très faible, on étend au cinquième la liqueur d'hypobromite de soude.

Il faut savoir que le précipité obtenu passe par un maximum, puis s'atténue, et enfin disparaît lorsque l'hypobromite est en excès. Il faut donc verser ce réactif avec précaution.

Il est bon d'ajouter que les sels d'alumine gênent et même empêchent la réaction iodo-magnésienne.

M. Denigès a recherché si la réaction de Schlagdenhauffen, invertie, pourrait servir à la recherche des halogènes, et il a constaté qu'elle est applicable à déceler l'ion iode dans les iodures, ainsi que le chlore et le brome libres.

Pour la recherche de l'iode, on ajoute à quelques cc. de la solution iodurée 1/5 de son volume d'une solution de sulfate de magnésie au dixième, puis on verse une goutte de liqueur d'hypobromite de soude diluée au cinquième Si la solution iodurée contient une dose d'iode dépassant 1/1000, la réaction se manifeste très rapidement ; elle apparaît plus lentement si la solution est moins concentrée. La limite de sensibilité est de 0gr.2 d'iode par litre.

Pour le chlore et le brome libres, s'ils sont en vapeurs et s'il s'agit d'en déterminer la présence dans une atmosphère, ce qui est le cas le plus intéressant, on plonge dans cette atmosphère une baguette de verre dont l'extrémité a été trempée dans la lessive des savonniers ; après quelques instants de contact, cette extrémité est portée dans un mélange de 1 cc. de solution de sulfate de magnésie au dixième, de 1 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième et de 5 cc. d'eau. Un précipité rouge plus ou moins abondant démontre la présence, dans l'atmosphère, du chlore ou du brome libre, passé partiellement, sous l'influence de l'alcali, à l'état d'hypobromite ou d'hypochlorite de soude. En l'absence de brome, qui est plus facile que le chlore à déceler par d'autres méthodes, on peut ainsi affirmer la présence de minimes quantités de ce dernier.

On pourrait encore fixer ces métalloïdes en faisant barboter l'atmosphère qui les renferme dans une lessive de soude étendue, dont on essaierait ensuite l'action sur un mélange d'iodure de potassium et de sulfate de magnésie.

Présence du néon dans les gaz rares des eaux minérales. — M. MOUREU (Communication faite à la Société de Pharmacie de Paris, séance du 7 novembre 1906). — M. Moureu a déjà établi la présence de l'argon et de l'hélium dans les gaz rares de toutes les sources d'eaux minérales qu'il a analysées, et il s'est proposé d'y rechercher d'autres gaz rares, et particulièrement le néon. Le spectre de l'argon masquant celui du néon, M. Moureu a dû éliminer d'abord l'argon; il a employé, à cet effet, le procédé de M. Dewar, qui consiste à mettre les gaz en contact avec du charbon de noix de coco, à la température d'ébullition de l'air liquide; ce charbon a la propriété d'absorber tous les gaz, sauf l'hélium et le néon. Le mélange de ces deux gaz donne alors le spectre de l'hélium et celui du néon.

Le néon se trouvant en très faible proportion dans les gaz des eaux minérales, M. Moureu n'a pas encore trouvé de procédé permettant de le doser. Il s'est borné à constater sa présence par son spectre, et il en a rencontré dans 22 sources thermales.

La même méthode a permis à M. Moureu de trouver l'hélium dans deux sources dans lesquelles il n'était pas encore parvenu à le caractériser.

A la suite d'observations présentées par plusieurs membres et de questions adressées à M. Moureu, ce dernier donne de très curieux renseignements sur les propriétés des gaz rares des eaux minérales, sur leur radio-activité, sur la transformation du radium en hélium et sur la dissociation de la matière en général.

Recherche de traces de glucose dans l'urine par le réactif cupropotassique en tube cacheté. — M. MOITESSIER (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1906). — La recherche du glucose dans l'urine par le réactif cupropotassique à chaud est difficile et souvent impossible lorsque la proportion de glucose est inférieure à 1 p. 1,000, à cause de la présence normale de substances qui, comme l'acide urique, réduisent le réactif à la température de l'ébullition. On peut éviter l'action réductrice de ces substances en ne dépassant pas la température de 70 à 80°, à laquelle le glucose seul peut agir comme réducteur, mais alors l'action est un peu plus lente. A froid, c'est-à-dire à la température ordinaire, la réduction peut également se produire, mais seulement au bout de vingt-quatre heures.

Le procédé de recherche à froid n'est pas praticable, attendu que l'oxyde cuivreux lentement formé sous l'influence du glucose s'oxyde peu à peu au contact de l'air, et la réduction ne devient manifeste que si la quantité de glucose est suffisante pour former, dans un temps donné, plus d'oxyde cuivreux qu'il ne peut s'en oxyder dans les conditions de l'expérience.

On peut augmenter la sensibilité de ces procédés en opérant

rigoureussment à l'abri de l'air ; pour cela, M. Moitessier a opéré dans des tubes cachetés, comme ceux dont on se sert en bactériologie pour la culture des microbes anaérobies. Dans un tube à essai, il mélange 10 cc. d'urine avec un volume égal de liqueur de Fehling dédoublée, et il verse sur le mélange une couche de lanoline fondue de 15 à 20 millimètres.

En prenant une urine non sucrée, additionnée de 0gr.25 de glucose par litre, et en opérant en tubes cachetés et en tubes ouverts, chauffés pendant un quart d'heure à 80° et abandonnés ensuite au refroidissement, il a constaté qu'aucune réduction ne se produisait dans les tubes ouverts, même au bout d'une heure, alors que, dans les tubes cachetés, il s'était formé un précipité très net d'oxyde cuivreux.

A la température ordinaire, on peut également déceler en tube cacheté des quantités de glucose égales et même inférieures à 0gr.20 p. 1,000, qu'on ajoute à une urine non sucrée, mais la réduction n'apparaît qu'au bout de plusieurs jours, quelquefois après une semaine. Avec des doses de 0gr.50 ou 1 gr. par litre d'urine, la réduction est nette au bout de vingt-quatre heures ou de quelques jours en tube cacheté, tandis qu'elle ne se produit à aucun moment en tube ouvert.

On voit donc qu'à l'abri de l'air et à la température ordinaire, de très petites quantités de glucose manifestent leur action réductrice, la longue durée de l'action compensant la faible quantité de glucose. Avec une durée suffisante, les moindres traces de glucose ajoutées, et même le glucose normalement contenu dans l'urine des individus bien portants, peuvent être mises en évidence. On observe, en effet, qu'en tube cacheté, les urines normales donnent, au bout de dix, quinze, vingt jours à froid, une réduction manifeste du réactif cupropotassique.

Cette réduction est incontestablement due au glucose, car, si l'on soumet des urines normales à l'action de la levure de bière pendant vingt-quatre heures, à 37°, et qu'on effectue comparativement la recherche du glucose en tube cacheté, dans les mêmes urines, avant et après fermentation, on constate que, au moment où les urines non soumises à l'action de la levure ont réduit nettement le réactif, celles qui ont subi cette action n'ont exercé aucune réduction apparente.

Cependant, si l'on attend plusieurs jours, on observe une réduction, due probablement à des traces de glucose que la levure n'a pas pu consommer pendant les vingt-quatre heures de son action (il est difficile d'augmenter cette durée à cause de la fermentation ammoniacale).

On peut donc dire que le procédé de recherche directe de traces de glucose par la liqueur de Fehling en tube cacheté est, malgré sa lenteur, le plus simple et le plus sensible de tous. Il permet, en effet, de démontrer directement la présence dans l'urine des

moindres traces de glucose ajouté, et même celles du glucose normal, dont la quantité paraît n'être que de quelques centigrammes par litre.

Réaction caractéristique du glycocolle. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1906). — Si l'on chauffe à l'ébullition un mélange de 10 centigr. de benzamide avec 5 centigr. de glycocolle, le mélange rougit, puis brunit, et il se dégage des produits odorants, qui sont d'abord l'ammoniaque, puis l'acide benzoïque, l'acide cyanhydrique et finalement le benzonitrile ou cyanure de phényle, dont l'odeur rappelle celle de la fève Tonka.

Chauffé seul dans les mêmes conditions, l'acide hippurique donne les mêmes phénomènes ; il faut donc admettre que, dans l'action de la benzamide sur le glycocolle, il se fait, d'abord, de l'acide hippurique par un processus de désamination (départ de gaz ammoniac) ; puis l'acide hippurique formé se décompose en acide benzoïque, benzonitrile et acide cyanhydrique.

Lorsqu'on fait la réaction ci-dessus-indiquée, on peut mettre en évidence l'ammoniaque dégagée à l'aide du réactif de Nessler, ou bien en examinant la solution alcoolique du résidu, ou encore en cherchant à percevoir l'odeur de la fève Tonka.

Les jaunes d'œufs conservés. — Nous avons mentionné dans ce Recueil (octobre 1906, p. 375) la décision prise par le Conseil d'hygiène de la Seine relativement aux jaunes d'œufs conservés, dont le commerce en gros, d'après ce Conseil, devrait être considéré comme un établissement incommode et rangé au nombre des établissements classés.

Le vœu du Conseil d'hygiène de la Seine a été adressé à M. le Ministre du commerce, qui l'a transmis au Comité consultatif des arts et manufactures. Une enquête a été faite dans tous les départements, et, de cette enquête, il est résulté que, dans 79 départements, il n'existe pas de dépôt de jaunes d'œufs. L'Ardèche en a 4, qui n'ont donné lieu à aucune réclamation ; les œufs arrivent en barils fermés et sont conservés à l'aide de l'acide borique.

Dans les Bouches du-Rhône, il existe plusieurs dépôts, qui n'ont donné lieu à aucune plainte.

Dans la Gironde, il y a 3 dépôts, dont personne ne se plaint. Dans l'Isère, on en compte 2, dont les voisins ne se plaignent pas. Il en est de même pour le dépôt unique qui existe dans le Pas-de-Calais.

Dans le Rhône, il n'y a pas de dépôt de jaunes d'œufs ; les mégissiers qui en emploient les reçoivent des ports de mer ou de Paris en fûts et l'odeur exhalée de ces récipients est très faible.

Le dépôt unique existant dans la Haute-Vienne n'a soulevé aucune réclamation.

A Paris, il y a 11 dépôts, dont un seul a motivé les plaintes des voisins, et c'est ce dépôt qui a motivé le vœu du Conseil d'hygiène de la Seine.

Des plaintes n'ayant été formulées que contre ce dépôt, le Comité consultatif des art et manufactures a donné un avis défavorable au classement du commerce des jaunes d'œufs conservés.

Les oxydases employées comme réactifs chimiques. — M. BOURQUELOT. (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 août 1906). — Depuis plusieurs années, un grand nombre d'auteurs, parmi lesquels il convient de citer MM. Bertrand et Bourquelot, ainsi que plusieurs de leurs élèves, se sont appliqués à l'étude des ferments solubles, et particulièrement des oxydases, c'est-à-dire de ceux qui possèdent la propriété de fixer l'oxygène de l'air sur certains composés oxydables et de produire dans la majorité des cas des phénomènes de coloration.

M. Bourquelot a déjà longuement étudié la gomme arabique, qui présente un certain nombre de réactions dues à l'oxydase qu'elle renferme.

Après l'oxydase de la gomme arabique, viennent celles des champignons, qui donnent avec les phénols des réactions caractéristiques. Afin d'avoir entre les mains un réactif commode, ne se colorant pas à l'air, M. Bourquelot a choisi le suc du *Russula delica*, espèce de champignon très commune dans les environs de Paris et dont le suc (obtenu en triturant 1 partie de champignons avec 1 partie de sable et 5 parties d'eau) est à peine teinté en jaune. Pour assurer la conservation de ce suc, M. Bourquelot a commencé par l'additionner de chloroforme ; ainsi préparé, il peut se conserver pendant deux mois ; plus tard, M. Bourquelot a préparé un suc glycériné ; enfin, il en est arrivé à préparer l'enzyme du *Russula delica* à l'état de siccité ; pour cela, il se base sur la propriété qu'a la gomme arabique de conserver indéfiniment l'oxydase qui lui est propre ; il fait donc bouillir une solution de gomme pour détruire son oxydase ; il ajoute à cette solution du suc de *Russula delica* obtenu en coupant le champignon par tranches et en le mettant en contact avec l'éther, qui provoque la transsudation du suc ; après avoir obtenu le mélange de gomme et de suc, M. Bourquelot étend le produit sur des assiettes et le dessèche à l'étuve à 30 ou 40° ; il pulvérise les paillettes et obtient une poudre grisâtre, soluble dans l'eau et douée des propriétés oxydantes de la russule.

Le suc de *Russula delica* oxyde les phénols, même ceux qui sont insolubles dans l'eau, pourvu qu'ils soient solubles dans l'alcool éthylique ou dans l'alcool méthylique ; voici quelques-

unes des réactions qui ont été constatées : avec l'acide phénique légèrement alcalinisé, coloration rouge passant au noir ; avec l'orthocrésol, coloration brun sale ; avec le métacrésol, précipité blanc ; avec le paracrésol, coloration noire ; avec le thymol et le carvacrol, précipité blanc ; avec le naphtol-α, coloration violette, passant au bleu sale ; avec le naphtol-β, précipité blanc, devenant jaunâtre ; avec le gaïacol et l'acétyl-gaïacol, coloration rouge-orangé, puis précipité rouge-grenat ; avec le créosol, coloration verte, passant au rouge sale ; avec l'eugénol, précipité blanc rosé ; avec la vanilline, précipité blanc de déhydrodivanilline ; avec la méthylaniline, coloration jaune, passant au vert, puis au violet ; avec la naphtylamine-α, précipité violet-rougeâtre ; avec la vératrylamine, coloration violette ; avec la morphine, précipité blanc d'oxymorphine.

Toutes ces réactions peuvent être produites avec la gomme ; mais le suc de russule possède des réactions que ne possède ni la gomme, ni l'arbre à laque, ni aucun des autres oxydants en usage dans les laboratoires ; c'est ainsi que le suc de russule colore en noir la tyrosine, principe existant dans une autre russule, le *Russula nigricans ;* cette russule, qui noircit immédiatement lorsqu'on la coupe, contient donc à la fois un ferment oxydant semblable à celui de la gomme et un autre ferment, la tyrosinase, qui noircit la tyrosine. Le même ferment qui réagit sur la tyrosine se trouve dans le *Russula delica*, d'où l'on déduit que le suc de ce dernier champignon est un réactif de la tyrosine ; il résulte des travaux de MM. Bougault et Harlay que ce suc permet de rechercher la tyrosine dans les produits d'origine animale et de distinguer les peptones pancréatiques, qui renferment de la tyrosine, des peptones pepsiques, qui n'en renferment pas. On peut même ajouter que ce procédé de différenciation est le plus exact de tous ceux qui ont été proposés jusqu'ici.

M. Bourquelot s'est demandé, au cours de ses recherches sur les ferments oxydants des champignons, si les colorations que produisent ces ferments pouvaient être fixées sur les tissus ; il a réussi à colorer du coton en le trempant dans une solution étendue de sulfate d'aniline additionnée de ferment et en faisant passer lentement un courant d'air à travers le mélange ; le coton prend une coloration gris-perle qui résiste à l'eau bouillante, et cela sans mordançage préalable de l'étoffe.

Il n'en est pas de même de l'aniline pour rouge ; pour colorer un tissu avec cette matière colorante, il faut mordancer avec une solution étendue d'acétate d'alumine, puis avec une solution de tannin ou d'émétique, et alors, si on le fait tremper dans le sulfate d'aniline et qu'on fasse passer un courant d'air, il se teint en rouge.

On peut même, en opérant de la même manière, fixer sur le coton la couleur noire que donne l'oxydation de la tyrosine.

Ces observations ne prouvent pas qu'on pourra substituer industriellement les oxydases aux oxydants d'ordre chimique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de l'or et du platine. — M. J. PETERSEN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 342). — A la solution des métaux qui doit être légèrement acide, on ajoute un excès de zinc en limailles ; il se forme un précipité spongieux, renfermant Ag, Sn, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Pt, Au, As, Sb et un peu de Co et de Ni. L'arsenic est chassé à l'état d'hydrogène arsenié en chauffant légèrement pendant un quart d'heure. On filtre ensuite. Le précipité des métaux est lavé et traité par un peu d'HCl à chaud ; l'excès de Zn, ainsi que Cd, Sn et un peu de Co se dissolvent ; on filtre à à nouveau et on lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction du chlore avec le nitrate d'argent ; on fait bouillir le précipité avec un peu d'AzO^3H ; on dissout ainsi Hg, Pb, Cu, Bi et Ni, tandis que la partie non attaquée contient Au, Pt, Sb et Sb^2O^5. Cette partie insoluble, après filtration et lavage, est séchée et mélangée avec 1 à 2 parties de nitrate d'ammoniaque et 5 parties de chlorure d'ammonium, et l'on chauffe le tout dans un creuset de porcelaine, doucement d'abord, puis au rouge ; de cette façon, l'antimoine est transformé en chlorure, tandis que Au et Pt ne sont pas attaqués ; le résidu est dissous dans un peu d'eau régale, et la solution obtenue est divisée en 2 parties, dont l'une est essayée pour Pt avec une solution de chlorure d'ammonium concentrée, tandis que l'autre est essayée pour Au avec H^2S ou avec une solution alcaline d'H^2O^2.

Les solutions chlorhydrique et nitrique obtenues plus haut sont réunies, et, après avoir chassé l'excès d'acide, on précipite comme d'habitude par H^2S.

Le précipité obtenu contient les sulfures de Hg, de Pb, de Bi, de Cu et de Cd et aussi un peu de Zn ; dans le filtratum de ces sulfures, on cherche Co et Ni.

L'arsenic et l'antimoine sont déterminés sur une portion de la solution primitive, par la précipitation au moyen d'H^2S, en suivant la méthode générale d'analyse.

Pour caractériser Sn, on peut le rechercher dans ce précipité de sulfure, mais il est plus facile de le déterminer dans la solution chlorhydrique au moyen de $HgCl^2$.

L. G.

Attaque des silicates par les acides fluorhydrique et chlorhydrique. — M. FRITZ HINDEN (*Zeitschr. f. analyt.*

Chemie, 1906, p. 332). — Pour doser les alcalis dans les silicates, on attaque généralement le produit bien pulvérisé par HFl, qu'on chasse ensuite par évaporation en présence de SO^4H^2 ; les défauts de cette méthode sont les suivants : 1° il faut beaucoup de temps pour conduire une analyse, parce qu'après avoir transformé le tout à l'état de sulfates, il faut transformer ces sulfates en chlorures ; 2° par ces transformations on commet forcément des erreurs.

L'auteur a modifié cette méthode en ce sens qu'au lieu d'SO^4H^2, il emploie HCl ; de cette façon, on obtient rapidement les bases à l'état de chlorures.

Pour avoir des résultats exacts, il est utile de bien pulvériser l'échantillon à analyser ; on commence par le pulvériser dans un mortier de fer, puis dans un mortier en agate ; la poudre obtenue doit être d'une finesse telle qu'elle puisse passer à travers un tamis de 1.600 mailles par cent. carré ; on enlève ensuite, au moyen d'un aimant, les parcelles de fer qui peuvent provenir du mortier en fer ; on prend 1gr. de la poudre obtenue, qu'on a préalablement desséchée à l'étuve pendant 1 à 2 heures ; on l'introduit dans une capsule de platine ; on humecte la masse avec quelques gouttes d'eau ; on ajoute lentement, en agitant constamment avec une spatule en platine, 10 à 15 cc. d'HFl concentré, et l'on évapore à siccité lentement au bain marie ; on reprend ensuite par 5 à 10 cc. d'HCl dilué de son volume d'eau ; on ajoute de nouveau 10 cc. environ d'HFl, et l'on évapore. La plus grande partie de SiO^2 est chassée à l'état de fluorure de silicium.

Le résidu de l'évaporation est blanc ; il est formé des fluorures et des fluosilicates des bases que contenait le produit.

Ce résidu est repris par 10 à 20 cc. environ d'HCl dilué de son volume d'eau et évaporé au bain-marie ; on répète ce traitement avec HCl environ 6 fois ; lorsque les silicates sont plombifères ou barytifères, on emploie HCl étendu.

Par le traitement à l'aide de HCl, on amène toutes les bases à l'état de chlorures, de sorte qu'en reprenant par de l'eau chaude acidulée, le résidu doit se dissoudre complètement, et ensuite on sépare les alcalis des autres oxydes métalliques par la méthode à l'oxyde de mercure.

L. G.

Dosage du bismuth sous forme de phosphate, en présence du cadmium et du cuivre. — M. L. MOSER (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 19). — Ce procédé est basé sur l'insolubilité du phosphate de bismuth dans AzO^3H dilué, insolubilité qui permet d'obtenir une séparation nette du bismuth d'avec les autres métaux dont il est généralement accompagné. Parmi ces métaux, il faut mentionner spécialement le cadmium et le cuivre, dont les phosphates sont très solubles dans AzO^3H dilué.

On ne parvient à séparer convenablement le phosphate de bismuth du phosphate de cadmium que si la quantité de cadmium est minime, car le phosphate de bismuth peut entraîner, en se précipitant, un peu de sel de cadmium.

Pour éviter cette cause d'erreur, on applique le principe de la double précipitation. A cet effet, on dissout le précipité dans AzO^3H concentré et chaud ; on neutralise en grande partie l'excès d'acide au moyen de l'ammoniaque ; on dilue avec de l'eau, et l'on continue la précipitation de la façon habituelle. L'application de cette méthode ne conduit cependant pas à de bons résultats, à cause de la difficulté qu'on éprouve à dissoudre le phosphate de bismuth, même dans AzO^3H concentré.

L'auteur indique le mode opératoire suivant :

A un volume déterminé de la solution nitrique, renfermant, à côté du bismuth, du cadmium ou du cuivre, on ajoute 50 à 100 cc. d'AzO^3H N/10 ; on chauffe à l'ébullition, et, tout en agitant le mélange, on additionne d'un excès de phosphate ammonique ; le précipité cristallin qui se forme se dépose rapidement ; on décante le liquide limpide qui surnage, et on lave le phosphate de bismuth par plusieurs traitements à l'eau bouillante ; au précipité resté dans le vase, on ajoute de nouveau 50 à 100 cc. d'AzO^3H N/10 ; on chauffe pendant 3 à 4 minutes à l'ébullition, tout en agitant. Par ce traitement, les phosphates de cadmium et de cuivre passent en solution.

On ne peut cependant, en opérant de la sorte, éviter de solubiliser de faibles quantités de phosphate de bismuth ; pour récupérer celui-ci, on ajoute finalement au filtratum quelques cc. d'une solution de phosphate ammonique, de façon à précipiter le phosphate de bismuth solubilisé.

Après avoir versé la solution limpide, on fait passer le précipité sur le filtre, et on le lave au moyen de l'eau distillée, jusqu'à ce que le filtratum soit neutre ; on continue de la façon habituelle. Le produit de la calcination est bien blanc et ne contient ni cadmium ni cuivre.

Les essais effectués par l'auteur sur des quantités connues de sels bismuthiques et sur des mélanges de sel de bismuth, de cadmium et de cuivre prouvent que la méthode donne des résultats satisfaisants, sauf dans le cas où la proportion de cadmium est considérable.

Essai de l'eau oxygénée. — M. OTTO SCHMATOLLA (*Pharm. Zeit.*, 1905, p. 641). — Pour déterminer l'acidité d'une eau oxygénée, on peut en additionner 10 cc. de 3 à 4 gouttes d'une solution de rouge congo à 1 p. 100. l'eau doit se colorer en rouge par addition de 10 gouttes d'eau de chaux correspondant à 0 cc. 25 de potasse N/10.

HCl, lorsqu'il est ajouté à l'eau oxygénée, rend cette dernière

inutilisable, parce qu'il s'oxyde et qu'il y a formation de chlore qui reste en solution. L'eau oxygénée ne doit pas renfermer plus de 0,01 p. 100 de chlore. Pour doser ce chlore, on prend 10 cc. d'eau oxygénée, qu'on additionne de 25 gouttes de SO^4H^2 dilué, 5 centigr. de sulfate de fer et 5 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent; on titre à l'aide du sulfocyanure de potassium l'argent resté en solution. On ne doit pas employer plus de 4cc.6 de sulfocyanure de potassium pour obtenir une coloration rouge persistante.

L'auteur indique une réaction très sensible de l'eau oxygénée; on en ajoute des traces à 200 cc. d'eau; on additionne ce mélange de 5 à 10 gouttes de SO^4H^2 dilué et de 5 à 10 gouttes de solution de nitrate de cobalt à 1 p. 100; on ajoute alors goutte à goutte de la potasse diluée, et l'on voit apparaître une coloration brune.

Dosage du manganèse dans les eaux potables. — MM. H. HEMPEL, A. BEYTHIEU et L. KRAFT (*Zeits. f. Untersuch. der Nahrungs u. Genussmittel*, 1906, p. 215). — On prend 5 à 10 litres d'eau, à laquelle on ajoute 5 cc. de SO^4H^2, et l'on évapore à siccité; on additionne le résidu de quelques parcelles de bisulfate de potasse, et l'on calcine; on reprend ensuite par un peu d'eau et l'on filtre; le filtratum est étendu à 150cc. environ; on ajoute 5cc. de SO^4H^2 au tiers et 10cc. de persulfate d'ammoniaque à 6p.100; on fait bouillir pendant 20 minutes.

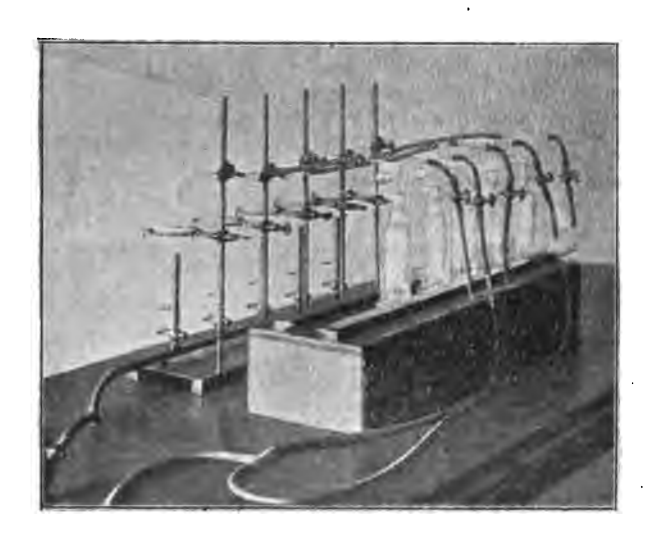
S'il ne se produit aucun trouble, l'eau est exempte de manganèse; dans le cas contraire, ce corps se dépose à l'état de MnO^2. Le précipité, après refroidissement de la solution, est dissous sans filtrer dans 10cc. d'H^2O^2 à 0,17p.100, et l'excès d'H^2O^2 est titré par une solution de permanganate de potasse à 3gr.2 par litre. L. G.

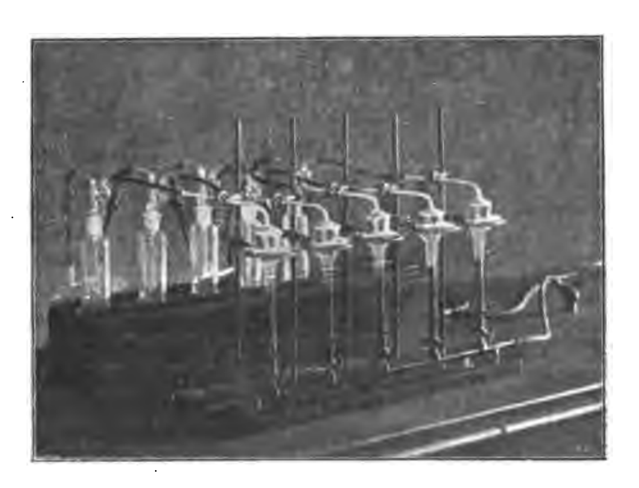
Sur le dosage du potassium dans les sels de potasse et dans les engrais, suivant la méthode de Finkener, modifiée par Neubauer. — MM. M. KLING et O. ENGELS (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 315). — Neubauer a modifié la méthode de Finkener, de manière à la rendre moins longue.

On prend 0gr.50 d'un sel de potassium, qu'on dissout dans l'eau, et l'on évapore au bain-marie en présence d'HCl et du chlorure de platine, comme d'habitude; le résidu est repris par un peu d'eau et d'alcool, et l'on filtre sur un creuset de Neubauer-Gooch.

Après lavage du précipité par l'alcool, on pose le creuset sur une plaque métallique chauffée, et l'on fait ensuite la réduction dans un courant de gaz d'éclairage. Pour opérer cette réduction, les auteurs emploient un appareil qui permet de faire 5 réductions à la fois. Les figures ci-après permettent de voir

les deux faces de cet appareil, qui se compose d'un support à 5 brûleurs et de 5 flacons laveurs, fixés sur une boîte en bois. Les flacons laveurs sont remplis d'eau, pour indiquer la marche du courant gazeux. L'arrivage de ce courant est réglé au moyen de robinets en caoutchouc dur placés dans la longueur des tuyaux en caoutchouc. Pour couvrir les creusets, on se sert des couvercles de Rose.





L'évaporation de la solution en présence du chlorure de platine est faite au bain-marie; les auteurs se servent du bain-marie du professeur Halenke, sur lequel ils peuvent placer

7 capsules à la fois. Ce bain-marie emploie peu d'eau et peu de gaz.

Afin d'éviter tout calcul, les auteurs ont dressé des tableaux permettant, étant donné le poids du platine obtenu en opérant sur 0 gr. 50 de substance, de connaître immédiatement le pourcentage en K^2O ;

Pour leurs calculs, les auteurs se sont servis du facteur 0.48108 trouvé par Neubauer.

Tableaux donnant le pourcentage en potasse, suivant le poids de platine trouvé, en employant 0 gr. 5 de substance.

Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100
0,0	0,00	20,0	1,92	40,0	3,85	60,0	5,77	80,0	7,70
5	0,05	5	1,97	5	3,90	5	5,82	5	7,74
1,0	0,10	21,0	2,02	41,0	3,95	61,0	5,87	81,0	7,79
5	0,14	5	2,07	5	3,99	5	5,92	5	7,84
2,0	0,19	22,0	2,12	42,0	4,04	62,0	5,97	82,0	7,89
5	0,24	5	2,17	5	4,09	5	6,01	5	7,94
3,0	0,29	23,0	2,21	43,0	4,14	63,0	6,06	83,0	7,99
5	0,34	5	2,26	5	4,19	5	6.11	5	8,03
4,0	0,39	24,0	2,31	44,0	4,23	64,0	6,16	84,0	8,08
5	0,43	5	2,36	5	4.28	5	6,21	5	8,13
5,0	0,48	25,0	2,41	45,0	4,33	65,0	6,25	85,0	8,18
5	0,53	5	2,45	5	4,38	5	6,30	5	8,23
6,0	0,58	26.0	2,50	46,0	4.43	66,0	6,35	86,0	8.27
5	0,63	5	2,55	5	4,47	5	6.40	5	8,32
7,0	0,67	27,0	2,60	47,0	4,52	67,0	6,45	87,0	8,37
5	0,72	5	2.65	5	4,57	5	6,49	5	8.42
8,0	0,77	28,0	2,69	48,0	4,62	68,0	6,54	88,0	8,47
5	0,82	5	2,74	5	4,67	5	6,59	5	8,52
9,0	0,87	29,0	2,79	49,0	4,72	69,0	6,64	89,0	8,56
5	0,91	5	2,84	5	4,76	5	6,69	5	8,61
10,0	0,96	30,0	2,89	50,0	4,81	70,0	6,74	90,0	8,66
5	1,01	5	2,94	5	4,86	5	6,78	5	8,71
11,0	1,06	31,0	2,98	51,0	4,91	71,0	6,83	91,0	8,76
5	1,11	5	3,03	5	4,96	5	6,88	5	8,80
12,0	1,16	32,0	3,08	52,0	5,00	72,0	6,93	92,0	8,85
5	1,20	5	3,13	5	5,05	5	6,98	5	8,90
13,0	1,25	33,0	3,18	53,0	5,10	73,0	7.02	93,0	8,95
5	1,30	5	3,22	5	5.15	5	7,07	5	9,00
14,0	1,35	34,0	3,27	54,0	5,20	74,0	7,12	94,0	9,04
5	1,40	5	3,32	5	5,24	5	7,17	5	9.09
15,0	1,44	35,0	3,37	55,0	5,29	75,0	7,22	95.0	9,14
5	1,49	5	3,42	5	5,34	5	7,26	5	9.19
16,0	1,54	36,0	3,46	56,0	5,39	76,0	7,31	96,0	9,24
5	1,59	5	3,51	5	5,44	5	7,36	5	9,28
17,0	1,64	37,0	3.56	57,0	5,48	77,0	7,41	97,0	9.33
5	1,68	5	3,61	5	5,53	5	7,46	5	9,38
18,0	1,73	38,0	3,66	58,0	5,58	78,0	7,50	98,0	9,43
5	1,78	5	3,70	5	5,63	5	7,55	5	9,48
19,0	1,83	39,0	3,75	59,0	5,68	79,0	7,60	99,0	9,53
5	1,88	5	3,80	5	5,72	5	7,65	5	9,57

Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100
100,0	9,62	130,0	12,51	160,0	15,39	190,0	18,28	220,0	21,17
5	9,67	5	12,56	5	15,44	5	18,33	5	21,22
101,0	9,72	131,0	12,60	161,0	15,49	191,0	18,38	221,0	21,26
5	9,77	5	12,65	5	15,54	5	18,43	5	21,31
102,0	9,81	132,0	12,70	162,0	15.58	192,0	18,47	222,0	21,36
5	9,86	5	12.75	5	15,63	5	18,52	5	21,41
103,0	9,91	133,0	12,79	163,0	15,68	193,0	18,57	223,0	21,46
5	9,96	5	12,84	5	15,73	5	18,62	5	21,50
104,0	10,01	134,0	12,89	164,0	15,78	194,0	18,67	224,0	21,55
5	10,05	5	12,94	5	15,82	5	18.71	5	21,60
105,0	10,10	135,0	12,99	165,0	15,87	195,0	18,76	225,0	21,65
5	10.15	5	13,04	5	15,92	5	18,81	5	21,70
106,0	10,20	136,0	13,08	166,0	15,97	196,0	18,86	226,0	21,74
5	10,25	5	13,13	5	16,02	5	18,91	5	21,79
107,0	10,30	137,0	13,18	167,0	16.07	197,0	18,95	227,0	21,84
5	10,34	5	13,23	5	16,11	5	19,00	5	21,89
108,0	10,39	138,0	13,28	168,0	16,16	198,0	19,05	228,0	21,94
5	10,44	5	13,33	5	16,21	5	19,10	5	21,99
109,0	10,49	139,0	13,37	169,0	16,26	199,0	19,15	229,0	22,03
5	10.54	5	13,42	5	16,31	5	19,20	5	22,08
110,0	10,58	140,0	13,47	170,0	16.36	200,0	19,24	230,0	22,13
5	10,63	5	13,52	5	16,40	5	19,29	5	22,18
111,0	10,68	141,0	13,57	171,0	16,45	201,0	19,34	231,0	22,23
5	10,73	5	13.61	5	16,50	5	19 39	5	22,27
112,0	10,78	142,0	13,66	172,0	16,55	202,0	19,44	232,0	22,32
5	10,82	5	13,71	5	16.59	5	19,48	5	22,37
113 0	10,87	143,0	13,76	173,0	16,64	203,0	19,53	233,0	22,42
5	10,92	5	13,81	5	16,69	5	19,58	5	22,47
114,0	10,97	144,0	13,86	174,0	16,74	204,0	19,63	234,0	22,51
5	11,02	5	13,90	5	16,79	5	19,68	5	22,56
115,0	11,06	145,0	13.95	175,0	16,83	205,0	19,72	235,0	22,61
5	11,11	5	14,00	5	16,88	5	19,77	5	22,66
116,0	11,16	146,0	14,05	176,0	16,93	206,0	19,82	236,0	22,71
5	11,21	5	14,09	5	16,98	5	19,87	5	22,76
117,0	11,26	147,0	14,14	177,0	17,03	207,0	19,92	237,0	22,80
5	11.31	5	14,19	5	17.08	5	19,96	5	22,85
118,0	11,35	148,0	14,24	178,0	17,12	208,0	20,01	238,0	22,90
5	11,40	5	14,29	5	17.17	5	20,06	5	22,95
119,0	11,45	149,0	14,33	179,0	17,22	209,0	20,11	239,0	23,00
5	11,50	5	14,38	5	17,27	5	20,16	5	23,04
120,0	11,55	150,0	14,43	180,0	17.32	210,0	20,21	240,0	23,09
5	11,59	5	14,48	5	17,36	5	20,25	5	23.14
121,0	11,64	151,0	14,53	181,0	17,41	211.0	20,30	241,0	23,19
5	11,69	5	14,57	5	17,46	5	20,35	5	23,24
122,0	11,74	152,0	14,62	182,0	17,51	212,0	20,40	242,0	23,28
5	11,79	5	14,67	5	17,56	5	20,45	5	23,33
123.0	11,83	153,0	14,72	183,0	17,61	213,0	20,49	243.0	23,38
5	11,88	5	14.77	5	17 66	5	20,54	5	23,43
124,0	11,93	154,0	14.81	184,0	17,70	214,0	20.59	244,0	23.48
5	11,98	5	14,86	5	17;75	5	20,64	5	23,52
125,0	12,03	155,0	14,91	185,0	17,80	215,0	20,69	245,0	23,57
5	12,07	5	14.96	5	17,85	5	20,73	5	23,62
126,0	12,12	156,0	15,01	186,0	17,90	216,0	20,78	246,0	23,67
5	12,17	5	15,06	5	17,94	5	20,83	5	23,72
127,0	12,22	157,0	15,10	187,0	17,99	217,0	20,88	247,0	23.77
5	12,27	5	15,15	5	18 04	5	20,93	5	23,81
128,0	12,31	158,0	15,20	188,0	18,09	218,0	20,98	248,0	23,86
5	12,36	5	15,25	5	18,14	5	21,02	5	23,91
129,0	12,41	159,0	15,30	189,0	18,18	219,0	21,07	249,0	23,96
5	12,46	5	15,34	5	18,23	5	21,12	5	24,01

Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100
250,0	24,05	280,0	26,94	310,0	29,83	340,0	32,71	370,0	35,60
5	24,10	5	26,99	5	29,88	5	32,76	5	35,65
251,0	24,15	281,0	27,04	311,0	29,92	341,0	32,81	371,0	35,70
5	24,20	5	27,08	5	29,97	5	32,86	5	35,74
252,0	24,25	282,0	27,13	312,0	30,02	342,0	32,91	372,0	35,79
5	24,29	5	27,18	5	30,07	5	32,95	5	35,84
253,0	24,34	283,0	27,23	313,0	30,12	343,0	33,00	373,0	35,89
5	24,39	5	27,28	5	30,16	5	33,05	5	35,94
254,0	24,44	284,0	27,33	314,0	30,21	344,0	33,10	374,0	35,98
5	24,49	5	27,37	5	30,26	5	33,15	5	36,03
255,0	24,54	285,0	27,42	315,0	30,31	345,0	33,19	375,0	36,08
5	24,58	5	27,47	5	30,36	5	33,24	5	36,13
256,0	24,63	286,0	27,52	316,0	30,40	346,0	33,29	376,0	36,18
5	24,68	5	27,57	5	30,45	5	33,34	5	36,23
257,0	24,73	287,0	27,61	317,0	30,50	347,0	33,39	377,0	36,27
5	24,78	5	27,66	5	30,55	5	33,44	5	36,32
258,0	24,82	288,0	27,71	318,0	30,60	348,0	33,48	378,0	36,37
5	24,87	5	27,76	5	30,64	5	33,53	5	36,42
259,0	24,92	289,0	27,81	319,0	30,69	349,0	33,58	379,0	36,47
5	24,97	5	27,85	5	30,74	5	33,63	5	36,51
260,0	25,02	290,0	27,90	320,0	30,79	350,0	33,68	380,0	36,56
5	25,06	5	27,95	5	30,84	5	33,72	5	36,61
261,0	25,11	291,0	28,00	321,0	30,89	351,0	33,77	381,0	36,66
5	25,16	5	28,05	5	30,93	5	33,82	5	36,71
262,0	25,21	292,0	28,10	322,0	30,98	352,0	33,87	382,0	36,75
5	25,26	5	28,14	5	31,03	5	33,92	5	36,80
263,0	25,30	293,0	28,19	323,0	31,08	353,0	33,96	383,0	36,85
5	25,35	5	28,24	5	31,13	5	34,01	5	36,90
264,0	25,40	294,0	28,29	324,0	31,17	354,0	34,06	384,0	36,95
5	25,45	5	28,34	5	31,22	5	34,11	5	37,00
265,0	25,50	295,0	28,38	325,0	31,27	355,0	34,16	385,0	37,04
5	25,55	5	28,43	5	31,32	5	34,20	5	37,09
266,0	25,59	296,0	28,48	326,0	31,37	356,0	34,25	386,0	37,14
5	25,64	5	28,53	5	31,41	5	34,30	5	37,19
267,0	25,69	297,0	28,58	327,0	31,46	357,0	34,35	387,0	37,24
5	25,74	5	28,62	5	31,51	5	34,40	5	37,28
268,0	25,79	298,0	28,67	328,0	31,56	358,0	34,45	388,0	37,33
5	25,83	5	28,72	5	31,61	5	34,49	5	37,38
269,0	25,88	299,0	28,77	329,0	31,66	359,0	34,54	389,0	37,43
5	25,93	5	28,82	5	31,70	5	34,59	5	37,48
270,0	25,98	300,0	28,86	330,0	31,75	360,0	34,64	390,0	37,52
5	26,03	5	28,91	5	31,80	5	34,69	5	37,57
271,0	26,07	301,0	28,96	331,0	31,85	361,0	34,73	391,0	37,62
5	26,12	5	29,01	5	31,90	5	34,78	5	37,67
272,0	26,17	302,0	29,06	332,0	31,94	362,0	34,83	392,0	37,72
5	26,22	5	29,11	5	31,99	5	34,88	5	37,76
273,0	26,27	303,0	29,15	333,0	32,04	363,0	34,93	393,0	37,81
5	26,32	5	29,20	5	32,09	5	34,97	5	37,86
274,0	26,36	304,0	29,25	334,0	32,14	364,0	35,02	394,0	37,91
5	26,41	5	29,29	5	32,18	5	35,07	5	37,96
275,0	26,46	305,0	29,35	335,0	32,23	365,0	35,12	395,0	38,01
5	26,51	5	29,39	5	32,28	5	35,17	5	38,05
276,0	26,56	306,0	29,44	336,0	32,33	366,0	35,22	396,0	38,10
5	26,60	5	29,49	5	32,38	5	35,26	5	38,15
277,0	26,65	307,0	29,54	337,0	32,42	367,0	35,31	397,0	38,20
5	26,70	5	29,59	5	32,47	5	35,36	5	38,25
278,0	26,75	308,0	29,63	338,0	32,52	368,0	35,41	398,0	38,29
5	26,80	5	29,68	5	32,57	5	35,46	5	38,34
279,0	26,84	309,0	29,73	339,0	32,62	369,0	35,50	399,0	38,39
5	26,89	5	29,78	5	32;67	5	35,55	5	38,44

Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100	Pt milligr.	K^2O p. 100
400,0	38,49	430,0	41,37	460,0	44,26	490,0	47,15	520,0	50,03
5	38,53	5	41,42	5	44,31	5	47,19	5	50,08
401,0	38,58	431,0	41,47	461.0	44,36	491,0	47,24	521,0	50,13
5	38,63	5	41,52	5	44,40	5	47,29	5	50,18
402,0	38,68	432,0	41,57	462,0	44,45	492,0	47,34	522,0	50,22
5	38,73	5	41,61	5	44,50	5	47,39	5	50,27
403,0	38,78	433,0	41,66	463,0	44,55	493,0	47,43	523,0	50,32
5	38,82	5	41,71	5	44,60	5	47,48	5	50,37
404,0	38,87	434,0	41,76	464,0	44,64	494,0	47,53	524,0	50,42
5	38,92	5	41,81	5	44,69	5	47,58	5	50,47
405,0	38,97	435,0	41,85	465,0	44,74	495,0	47,63	525,0	50,51
5	39,01	5	41,90	5	44,79	5	47,68	5	50,56
406,0	39,06	436,0	41,95	466,0	44,84	496,0	47,72	526,0	50,61
5	39,11	5	42,00	5	44,88	5	47,77	5	50,66
407,0	39,16	437,0	42,05	467.0	44,93	497,0	47,82	527,0	50.71
5	39,21	5	42,09	5	44,98	5	47,87	5	50,75
408,0	39,26	438.0	42,14	468,0	45,03	498,0	47,92	528,0	50,80
5	39,30	5	42,19	5	45,08	5	47,96	5	50,85
409,0	39,35	439,5	42,24	469,0	45,13	499,0	48,01	529,0	50,90
5	39,40	0	42,29	5	45,17	5	48,06	5	50,95
410,0	39,45	440,0	42,34	470,0	45,22	500,0	48,11	530,0	50,99
5	39,50	5	42,38	5	45,27	5	48,16	5	51,04
411,0	39,54	441,0	42,43	471,0	45,32	501,0	48,20	531,0	51,09
5	39,59	5	42,48	5	45,37	5	48,25	5	51.14
412,5	39,64	442,0	42,53	472,0	45,41	502,0	48,30	532,0	51,19
5	39,69	5	42,58	5	45,46	5	48,35	5	51,24
413,0	39,74	443,0	42,62	473,0	45,51	503,0	48,40	533,0	51,28
5	39,79	5	42,67	5	45,56	5	48,44	5	51,33
414,0	39,83	444,0	42,72	474,0	45,61	504,0	48,49	534,0	51,38
5	39,88	5	42.77	5	45,65	5	48,54	5	51,43
415,0	39,93	445,0	42,82	475,0	45,70	505,0	48,59	535,0	51,48
5	39,98	5	42,86	5	45,75	5	48,64	5	51,52
416,0	40,03	446,0	42,91	476,0	45,80	506,0	48,69	536,0	51,57
5	40,07	5	42,96	5	45,85	5	48,73	5	51,62
417,0	40,12	447,0	43,01	477,0	45,90	507,0	48,78	537,0	51,67
5	40,17	5	43,06	5	45,94	5	48,83	5	51,72
418,0	40,22	448,0	43,10	478,0	45,99	508,0	48,88	538,0	51,76
5	40,27	5	43,15	5	46,04	5	48,93	5	51.81
419,0	40,31	449,5	43,20	479,0	46,09	509,0	48,97	539,0	51,86
5	40,36	5	43,25	5	46,14	5	49,02	5	51,91
420,0	40,41	450,0	43,30	480,0	46,18	510,0	49,07	540,0	51,96
5	40,46	5	43,35	5	46.23	5	49,12	5	52,00
421,0	40,51	451,0	43,39	481,0	46,28	511,0	49,17	541,0	52,05
5	40,56	5	43,44	5	46,33	5	49,21	5	52,10
422,0	40,60	452,0	43,49	482,0	46,38	512,0	49,26	542,0	52,15
5	40,65	5	43,54	5	46,42	5	49,31	5	52,20
423,0	40,70	453,0	43,59	483,0	46,47	513,0	49,36	543,0	52,25
5	40,75	5	43,63	5	46,52	5	49,41	5	52,29
424,0	40,80	454,0	43,68	484,0	46,57	514,0	49,46	544,0	52,34
5	40,84	5	43,73	5	46,62	5	49,50	5	52,39
425,0	40,89	455,0	43,78	485,0	46,66	515,0	49,55	545,0	52,44
5	40,94	5	43,83	5	46,71	5	49,60	5	52,49
426,0	40,99	456,0	43,87	486,0	46,76	516,0	49,65	546,0	52,53
5	41,04	5	43,92	5	46,81	5	49,70	5	52,58
427,0	41,08	457,0	43,97	487,0	46,86	517,0	49,74	547,0	52,63
5	41,13	5	44,02	5	46,91	5	49,79	5	52,68
428,0	41,18	458,0	44,07	488,0	46,95	518,0	49,84	548,0	52,73
5	41,23	5	44,11	5	47,00	5	49,89	5	52,77
429,0	41,28	459,0	44,16	489,0	47,05	519,0	49,94	549,0	52,82
5	41,32	5	44,21	5	47,10	5	49,98	5	52,87

MM. Kling et Engels lavent le creuset de platine, seulement à l'alcool ; le lavage ultérieur à l'éther, recommandé par Neubauer, leur paraît inutile.

La réduction du chloroplatinate par le dispositif indiqué, n'est pas toujours complète, surtout lorsqu'on se trouve en présence de beaucoup de sel de magnésie ; dans ce cas, afin d'obtenir une réduction complète, on chauffe le creuset pendant 2 minutes sur un brûleur Teclu ; après refroidissement, on lave les creusets 15 fois avec de l'eau chaude et 2 à 3 fois avec une solution froide d'AzO^3H à 15 p. 100. Tous les creusets sont ensuite introduits dans une capsule en porcelaine avec une quantité d'AzO^3H à 15 p. 100 suffisante pour qu'ils baignent environ aux trois quarts dans l'acide ; on couvre la capsule avec un verre de montre, et on la chauffe pendant une demi-heure au bain-marie ; après refroidissement, on lave à l'eau l'extérieur des creusets ; on les lave ensuite à l'eau et à l'alcool, et on les pèse après les avoir calcinés.

Ce procédé de dosage peut être aussi employé pour doser le potassium dans les engrais, mais il faut d'abord chasser l'ammoniaque et séparer la plus grande partie des phosphates. Ainsi lorsqu'on a à doser le potassium dans un engrais, on prend 10 gr. de cet engrais, qu'on introduit dans un ballon de 500 cc. avec 300 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant un quart d'heure ; après refroidissement, on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque ; on amène le volume à 500 cc., et l'on filtre ; on prend 25 cc. du filtratum, correspondant à 0 gr.50 de l'engrais essayé ; on évapore à siccité ; on chasse l'ammoniaque en chauffant très légèrement, et l'on reprend ensuite le résidu par de l'eau chaude acidulée par HCl. Si la solution n'est pas complète, on filtre ; on évapore ensuite le filtratum en présence du chlorure de platine, et l'on continue alors l'analyse comme il a été indiqué plus haut. L. G.

Sulfate de quinine ; essai de Kerner. — M. P. BIGINELLI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1906, p. 708). — Il résulte des expériences de l'auteur que l'essai de Kerner est très délicat et que son emploi nécessite les conditions suivantes :

1° Le sel de quinine doit être complètement effleuri ;

3° Une élévation de température de 40 à 50° pendant une heure ne suffit pas pour effleurir le sulfate ; on peut le chauffer à plus haute température pendant un temps moindre et l'abandonner ensuite à la température ambiante pendant douze à vingt-quatre heures ;

3° La quantité d'eau nécessaire doit être mesurée exactement ;

4° La température de la réaction doit être fixe ;

5° La durée du refroidissement et du maintien au bain à 15° doit être bien fixée ;

6° Les filtres doivent toujours être de même nature et de même dimension ;

7° La température de la solution de quinine et celle de l'ammoniaque doivent être maintenues à 15° pendant la durée du mélange ;

8° Le mélange ci-dessus doit être fait lentement, afin d'éviter la formation de l'hydrate à 8 équivalents d'H^2O, qui est peu soluble.

Il y aurait donc avantage à fixer plus strictement les conditions de l'essai.

L'emploi du sulfate effleuri devrait être obligatoire, non-seulement pour l'essai de Kerner, mais pour les essais de solubilité.

La température de 70 à 80° serait préférable à celle de 50 à 60°, qui déshydrate insuffisamment les sels doubles.

3 ou 4 gr. de sulfate de quinine, traités par 30 à 50 cc. d'eau, donneraient une quantité de liquide plus grande, ce qui permettrait de prendre les dernières portions filtrées et de supprimer l'action du filtre.

Etant donné que le procédé de Kerner ferait reconnaître impur un sulfate contenant de la quinine libre, on devrait au préalable laver le sel à l'éther de pétrole.

Le poids des cendres devrait être fixé à 0,10 p. 100 au maximum. A. D.

Recherche du saccharose dans le lactose. — M. H. LEFFMAN (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 31). — La présence du saccharose dans le lactose peut être décelée en agitant 0gr.50 de la poudre avec 2 cc. d'un mélange à parties égales d'huile de sésame et d'HCl concentré. Après une demi-heure de contact, des traces de saccharose donnent une coloration rouge-cerise. A. D.

Solubilité de quelques benzoates. — M. R. PAIETTA (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1906, p. 485).

Benzoate de strontium.

100 gr. de solution aqueuse renferment :

à 15°7 . . .	5 gr. 31	de sel anhydre.
à 24°7 . . .	5 — 40	—
à 31°4 . . .	5 — 56	—
à 40°9 . . .	5 — 77	—

Ce sel, qui n'a pas encore été étudié, se présente en poudre cristalline blanche, lourde. Sa solution aqueuse est neutre ; il

cristallise avec une molécule d'eau, qu'il perd lentement dans un courant d'air sec à 130-140°. Chauffé longtemps à 110-120°, il ne perd aucune trace d'eau.

Benzoate de potassium.

100 gr. de solution aqueuse renferment :

à 17°5. . . .	41,1	de sel anhydre.
à 25°	42,4	—
à 33°3. . . .	44,0	—
à 50°	46,6	—

Benzoate de plomb.

à 18°0. . . .	0,189	de sel anhydre.
à 40°6. . . .	0,249	—
à 49°5. . . .	0,310	—

Benzoate de zinc.

à 15°9. . . .	2,55	de sel anhydre.
à 17°0. . . .	2,49	—
à 27°8. . . .	2,14	—
à 31°3. . . .	2,05	—
à 37°5. . . .	1,87	—
à 49°8. . . .	1,62	—
à 59°0. . . .	1,45	—

Ce sel a une réaction acide ; la solution saturée à froid se trouble abondamment à l'ébullition. A. D.

Nouvelle réaction de l'huile de foie de morue. — M. VREVEN (*Annales de pharmacie de Louvain* de mars 1906). — L'auteur propose la réaction suivante pour caractériser l'huile de foie de morue : on mélange 5 cc. d'huile avec 5 cc. d'éther ; on ajoute 25 cc. d'alcool à 92°-98° ; on laisse déposer ; le liquide limpide surnageant est versé dans une capsule en porcelaine plate et additionné goutte à goutte d'AzO^3H fumant (D = 1,48). A l'arrivée de chaque goutte, il se produit une coloration bleue très fugace.

Il faut avoir soin de jeter dans une assez grande quantité d'eau le mélange ci-dessus dès que l'essai est terminé, car ce mélange, qui contient de l'alcool, de l'éther et de l'acide nitrique, pourrait s'échauffer et produire une explosion avec dégagement de vapeurs nitreuses abondantes.

Recherche toxicologique des médicaments nouveaux. — M. TH. PANZER (*Pharmaceutische Post*, 1906, p. 329). — Lorsque l'expert chimiste est appelé à rechercher, dans un cas d'empoisonnement, une substance toxique quelconque, il a à sa disposition les diverses méthodes qui ont été proposées, mais

l'embarras commence pour lui lorsqu'il y a lieu de rechercher les produits chimiques introduits dans la thérapeutique depuis quelques années. On a indiqué, il est vrai, des procédés permettant de rechercher et de caractériser quelques-unes de ces substances, mais ces procédés ont simplement pour but de déterminer la présence ou l'absence de telle ou telle substance nettement spécifiée par le tribunal ; or, cette indication n'est pas toujours possible.

Lorsqu'on procède à une recherche toxicologique, on divise ordinairement les matières à examiner en trois portions, devant servir à la recherche des poisons volatils, des poisons métalliques et des alcaloïdes ; on pourrait, assurément, dans le cas d'un médicament nouveau, réserver une portion des organes pour la recherche de ces substances, mais il faudrait, pour ainsi dire, faire autant de portions que de produits soupçonnés, ce qui compliquerait l'analyse ; aussi M. Panzer s'est-il proposé de rechercher comment se comportent certains produits nouveaux au cours d'une extraction d'alcaloïdes pratiquée d'après le procédé de Stas-Otto, lequel consiste à faire un extrait alcoolique des organes additionnés d'acide tartrique et à reprendre cet extrait par l'eau.

La liqueur acide est agitée avec de l'éther, qui laisse un résidu (I) ; puis la solution est alcalinisée par la soude et de nouveau additionnée d'éther, qui donne un résidu (II) ; on sature ensuite par l'acide chlorhydrique ; on alcalinise par l'ammoniaque, et l'on traite par l'éther (III), puis par l'alcool amylique (IV). On a ainsi quatre résidus, dans lesquels sont contenus les alcaloïdes, mais qui peuvent contenir l'un ou l'autre des médicaments nouveaux.

On retrouve dans le résidu I les produits suivants : sulfonal, trional, véronal, hédonal, aspirine, salipyrine, acétopyrine et antifébrine. Dans le résidu II, on trouve : pyramidon, antifébrine (qu'on trouve aussi dans I). Le résidu IV contient l'antipyrine et la phénacétine.

Des expériences faites par l'auteur, il résulte qu'on peut déceler l'antipyrine, le pyramidon, la phénacétine et l'antifébrine à la dose de 5 centigr. pour 500 gr. d'organes : la putréfaction fait disparaître l'antifébrine au bout de quelques jours ; les trois autres substances résistent.

Au cours de ses recherches, le chimiste doit tenir compte des considérations suivantes ; la plupart des médicaments nouveaux sont employés à des doses beaucoup plus fortes que les alcaloïdes (0 gr. 50, souvent 1 gr. et même davantage) ; d'autre part, ils ne présentent pas, ordinairement, les réactions des alcaloïdes ; enfin, il n'est pas rare de les rencontrer dans chacun des trois résidus obtenus.

Leur purification est facile; le plus souvent, les cristallisations dans l'eau chaude sont suffisantes.

Pour la caractérisation de ces substances, on utilise le point de fusion, leur teneur en azote, les réactions colorées, etc.

Si l'on a assez de substance, on peut faire l'analyse élémentaire.

M. Panzer a étudié spécialement le pyramidon, pour lequel il propose les réactions suivantes : ce corps présente les réactions des alcaloïdes ; la solution aqueuse se colore en bleu par l'acide azoteux ; le perchlorure de fer donne une coloration jaune, qui passe au violet, puis au rouge ; avec le réactif de Millon, on observe une coloration bleue, qui passe au rouge.

Dans les expertises médico-légales qu'il a faites, M. Panzer a appliqué la méthode ci-dessus décrite, et il a retrouvé l'antipyrine et le véronal.

Safran falsifié. — M. BEDDALL SMITH (*Pharmaceutical Journal*, 1905, II, p. 867). — Deux échantillons récemment examinés contenaient du sel de la Rochelle. A l'analyse, on trouvait :

Cendres. . . .	32,2	p. 100
Extrait aqueux. .	74,5	—

L'extrait aqueux donnait les réactions du tartrate de potasse et de soude ; les cendres renfermaient des carbonates des mêmes bases. A. D.

Dosage du camphre dans l'huile camphrée. — M. J. LOTHIAN (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 493). — Evaporer au bain-marie bouillant pendant une heure 4 gr. d'huile camphrée dans une capsule plate en verre de 1 centimètre de hauteur et de 8 centimètres de diamètre; l'épaisseur de la couche d'huile est dans ces conditions de 18 millimètres environ. La perte de poids indique la quantité de camphre (1). A. D.

(1) Il paraîtrait plus exact de dire : la perte de poids indique la quantité de matière volatile à 100°, car il peut y avoir autre chose que du camphre.

(*Note du traducteur*).

Les farines blanchies. — M. ROSCOE H. SCHAW (*Journal of american chemical Society*, 1906, p. 687). — Il paraît qu'en Amérique, certains minotiers blanchissent les farines à l'aide de composés oxygénés de l'azote ; l'auteur a pensé que ces farines pouvaient contenir des traces de ces composés ou des principes résultant de la combinaison de ces composés avec l'amidon Pour faire la recherche de ces composés, il a traité par l'alcool à 95°, au réfrigérant à reflux, une certaine quantité de farine ; après refroidissement, il a encore lavé la farine avec

l'alcool ; les liquides alcooliques, réunis, ont été évaporés presque à siccité ; le résidu a été repris par un mélange d'alcool et d'éther ; le liquide éthéro-alcoolique a été évaporé à son tour jusqu'à consistance de sirop ; à ce moment, ce sirop a été étendu en couche mince sur les parois de la capsule, et l'on a déposé en plusieurs endroits une goutte de solution sulfurique de diphénylamine. Il se produit une tache bleue lorsque la farine a été blanchie. Les farines naturelles ne donnent pas cette réaction.

Essence de santal. — MM. DOHME et ENGELHARDT (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 325). — Le rendement varie de 3,95 à 6,18 p. 100. Le pouvoir rotatoire, les indices d'acide, d'éther et de saponification sont peu concluants.

La densité doit être de 0.965 à 0,980 à 25°.

La teneur en santalol de 91 à 92 p. 100.

L'essence doit être soluble dans 5 vol. d'alcool à 70° à la température de 25°. A. D.

Essai du baume de copahu. — M. UTZ (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 349). — L'examen de 33 échantillons de baume de copahu a démontré que l'indice de réfraction de cette substance varie de 1,508 à 1,525. L'indice du baume de gurjum étant de 1,5142, cette falsification ne peut être décélée par cette méthode. Il n'en est pas de même de l'addition des huiles végétales, dont l'indice de réfraction varie de 1,465 à 1,477 et de l'essence de térébenthine, 1,4698 à 1,4748. Pour faire la détermination, on emploie une solution de 1 partie de produit dans 5 parties de tétrachlorure de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique de l'analyse des gaz, par M. BERTHELOT, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences. — 1 volume de 481 pages, avec 109 figures (Gauthier-Villars, éditeurs, quai des Grands-Augustins, 55, Paris (VI°). Prix : 17 fr. — Cet important ouvrage est divisé en cinq livres. Le premier est consacré aux procédés servant à récolter les gaz, à les purifier, à les conserver, soit sous la forme gazeuse, soit sous la forme liquide.

Le second livre traite des méthodes d'analyse qualitative des gaz. Ces méthodes sont variées : analyse pyrogénée, basée sur l'action chimique de la chaleur ; analyse spectroscopique, basée sur l'action de la lumière ; analyse électrique, basée sur l'action de l'électricité ; analyse par les dissolvants, basée sur l'action des réactifs dissolvants ; analyse par combustion, basée sur l'action chimique de l'oxygène ; enfin, pro-

cédés d'analyse basés sur diverses réactions chimiques (alcalis, acides, brome, etc.).

Le troisième livre est relatif aux méthodes d'analyse quantitative des gaz. On y trouve décrits successivement les appareils utilisés pour les mesures gazométriques, les appareils servant à effectuer les combustions, et, enfin, les appareils spéciaux, tels que ceux de Regnault, de Bunsen, etc

Le quatrième livre contient l'exposé des monographies, c'est-à-dire des caractères propres à chaque gaz particulier.

Enfin, le cinquième livre a pour objet la reconnaissance et le dosage des gaz isolés et des mélanges les plus importants susceptibles de se présenter au cours des études chimiques.

L'auteur rappelle dans la préface la part importante qu'il a prise à l'établissement des méthodes d'étude des gaz.

« J'ai, dit-il, appliqué à l'analyse qualitative des gaz l'emploi métho-« dique de l'électricité sous forme d'effluves et surtout d'étincelles, « procédé d'une application simple et presque universelle ; l'em-« ploi facile et immédiat de l'analyse spectrale, exécutée sous la « pression et avec les tubes ordinaires de la gazométrie ; l'exécution « des réactions pyrogénées pratiquées en cloches courbes sur de « faibles volumes exactement mesurés, et l'étude comparative des « réactifs spéciaux agissant sur les divers groupes et espèces de gaz « hydrocarbonés et autres.

« Bref, dans les nombreux travaux que je n'ai cessé de publier « depuis plus de cinquante ans, je me suis attaché de préférence à « l'application des méthodes élégantes et rigoureuses de la gazomé-« trie, notamment pendant mes recherches synthétiques en chimie « minérale et organique et mes expériences de physiologie végétale. « Au cours des expériences faites en tubes scellés, je me suis attaché « à établir les règles de l'analyse des gaz et ses applications presque « innombrables aux transformations définies et aux équilibres chi-« miques.

« Les gaz qui se développent sous des pressions diverses et parfois « énormes et dans des espaces limités sont maintenus à température « constante pendant des intervalles de temps exactement connus.

« J'insiste d'autant plus sur ce fait qu'on opère ainsi dans des con-« ditions bien définies et en étudiant des réactions lentes non réalisa-« bles autrement. Les analyses gazeuses ainsi pratiquées offrent cet « avantage d'être accomplies sur des quantités de matière très faibles « et de fournir les rapports atomiques, c'est à-dire les équations des « réactions, sans aucun calcul, tout en présentant une rigueur et une « exactitude comparables à celles des analyses minérales les plus « soignées, lesquelles exigent des poids de matière bien plus considé-« rables. Il est d'autant plus opportun d'appuyer sur ce point, que la « grande exactitude des analyses volumétriques faites sur les gaz et la « certitude qu'elles apportent à la solution des problèmes chimiques « sont comparables, sinon supérieures, à la signification des analyses « organiques pondérales.

« J'espère que ce livre contribuera à étendre la connaissance « des méthodes propres à l'analyse des gaz et par conséquent leur « utilité pour les savants adonnés aux études chimiques pures et appli-« quées. »

Manuel de manipulations d'électrochimie, par Ch. Marie, docteur ès sciences, chargé de l'enseignement physico-chimique et électrochimique à l'Institut de chimie appliquée ; préface de M. H. Moissan, membre de l'Institut ; données numériques, par G. Noel. — 1 vol. de 166 pages, avec 57 figures. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). — Prix : broché, 8 fr.; cartonné, 9 fr. 50.

Le manuel de *Manipulations d'électrochimie* de M. Charles Marie est divisé en deux parties.

La première comprend les définitions et les lois générales, la description des appareils de mesure, des cuves à électrolyse, des électrodes et des diaphragmes.

La seconde partie traite, d'abord, des mesures électriques et ensuite des manipulations électrochimiques en chimie minérale et en chimie organique. C'est la partie importante de l'ouvrage.

Le choix des manipulations permet aux élèves de se rendre un compte exact de l'importance et de la fécondité des méthodes électrochimiques.

Toutes ces expériences ont été répétées un grand nombre de fois : elles sont simples et pratiques. Enfin, une série de tables numériques permet le calcul rapide des différents problèmes que soulèvent ces manipulations.

Ce livre rendra de réels services, non-seulement aux élèves de l'Institut de chimie appliquée, pour lesquels il a été écrit, mais encore à tous ceux qu'attirent ces nouvelles applications de l'électrochimie et qui ne se contentent pas de notions vagues, mais qui veulent tirer de l'expérience tout ce que cette dernière peut donner.

Cet ouvrage sera d'autant plus utile qu'il est publié au moment où l'électrochimie prend un développement industriel de plus en plus grand, bien qu'on ne doive pas la considérer comme une panacée universelle, capable de résoudre toutes les questions.

Traité méthodique de la fabrication des encres et cirages, colles de bureau, cire à cacheter, par A.-F. Gouillon, chimiste industriel, professeur de teinture. — 1 vol. de 520 pages avec 66 figures, 300 formules pratiques et raisonnées. (Garnier frères, éditeurs, Paris). Prix : 4 fr. 50. — Ce traité est un recueil de formules ou procédés (la plupart inédits), mais ils sont commentés, discutés, comparés au triple point de vue théorique, industriel et commercial. Chaque division du livre débute par des considérations techniques sur son sujet ; viennent ensuite des appréciations raisonnées sur les matières et les machines à mettre en œuvre, dont beaucoup sont généralement peu connues.

Ce livre peut être considéré comme entièrement neuf dans toutes ses parties ; il apporte, en plus, un élément nouveau à la littérature des industries chimiques.

Une analyse et la discussion de tous les brevets d'invention relatifs à ces matières, délivrés depuis plus de trente ans, est son heureux complément et constitue un document d'une réelle valeur.

Par l'aisance de son style, la netteté de ses affirmations et la rigueur de ses critiques, on voit que l'auteur est bien maître de son sujet. De la théorie, il en fait juste assez pour expliquer les opérations

qu'il décrit et pour guider l'industriel dans le choix de ses matières premières, mais le chimiste expérimenté s'y révèle à chaque page, ainsi que le praticien rompu aux affaires industrielles et commerciales.

En résumé, c'est pour le chimiste un livre de documentation des plus précieux.

Leçons de chimie, à l'usage des élèves des classes préparatoires aux Ecoles du Gouvernement, par A. Cadot, fascicule V, *Carbone, Silicium, Bore*. — 1 vol. de 650 pages (Garnier frères, éditeurs, 6, rue des Saints-Pères, Paris) — Dans ce fascicule, l'auteur a suivi le programme tracé par la Commission ministérielle, c'est-à-dire l'étude des métalloïdes et de leurs principaux composés, comprenant : les préparations usuelles réellement utilisées dans les laboratoires et l'industrie, les propriétés chimiques et physiques, les usages, la composition et les caractères analytiques.

Ces sujets sont traités d'une manière très complète et claire.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret rattachant le service de l'inspection des pharmacies au Ministère de l'agriculture.

Le Président de la République française,

Sur le rapport des Ministres de l'intérieur et de l'agriculture ;

Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires, des produits agricoles et des substances médicamenteuses ;

Vu le décret du 3 mai 1850, qui subordonne à l'approbation du Ministre de l'agriculture la vente de certains remèdes;

Vu le décret du 31 juillet 1906, désignant les autorités qualifiées pour rechercher et constater les infractions à la loi du 1er août 1905,

Décrète :

Art. 1er. — Le service d'inspection des pharmacies, drogueries, épiceries, fabriques et dépôts d'eaux minérales naturelles ou artificielles, institué en vertu de la loi du 21 germinal an XI, de l'arrêté du 25 thermidor an XI et de l'ordonnance royale du 18 juin 1823, est assuré sous l'autorité du Ministre de l'agriculture.

Art. 2. — Le Ministre de l'agriculture, le Ministre des finances et le Ministre de l'intérieur sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret.

Fait à Rambouillet, le 17 octobre 1906.

A. Fallières.

Par le Président de la République :

Le Ministre de l'agriculture,
Ruau.

Le Ministre des Finances,
Poincaré.

Le Ministre de l'intérieur,
G. Clémenceau.

ERRATUM

Dans l'article de M. Robin, intitulé : *Recherche des falsifications du beurre à l'aide de la graisse de coco et de l'oléo-margarine,* qui a paru dans le n° de décembre 1906, au milieu de la page 455, au lieu de : « *si l'on a, je suppose, employé 7 cc. 6 de liqueur* POTASSIQUE *pour neutraliser 10 cc. de liqueur* CHLORHYDRIQUE, *en présence de l'orangé de méthyle comme indicateur, on aura* :

$$10 \text{ cc.} - 7,6 = 2,4.$$

puis :

$$\frac{2,4 \times 1.700}{10} = 408$$

Il faudra donc prendre 1700 gr. de liqueur chlorhydrique ci-dessus et les additionner de 408 cc. d'alcool.....

Il faut lire : « *Si l'on a, je suppose, employé 7 cc.6 de liqueur* CHLORHYDRIQUE, *pour neutraliser 10 cc. de liqueur* POTASSIQUE, *en présence de l'orangé de méthyle comme indicateur, on aura* :

$$10 \text{ cc.} - 7,6 = 2,4$$

puis :

$$\frac{2,4 \times 1.700}{7,6} = 536.$$

Il faudra donc prendre 1700 gr. de liqueur chlorhydrique ci-dessus et les additionner de 536 cc. d'alcool.....

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE 28 ans, excellentes références, connaissant distillerie, sucrerie, fabrication du papier, du savon et des produits chimiques, et toutes analyses agricoles, demande place. Prétentions modestes. Sait dessiner. — Adresser les offres F. L. 57, au bureau des *Annales de chimie analytique,* 45, rue Turenne, Paris,

---

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Examen microscopique du pain,

Par M. Eug. Collin.

La plupart des auteurs qui se sont occupés de l'étude des falsifications des substances alimentaires ont écrit que, sous l'influence de la panification, les farines de céréales éprouvent dans leur apparence des modifications tellement profondes qu'elles sont devenues méconnaissables et impossibles à caractériser. Les observations que j'ai été conduit à faire tout récemment sur des pains de froment pur et sur des pains falsifiés avec des farines diverses m'ont démontré que cette assertion est tout à fait inexacte et qu'il est non-seulement possible de déterminer l'identité des farines qui entrent dans la constitution d'un pain, mais encore de dire assez approximativement, pour quelques-unes d'entre elles, la proportion dans laquelle elles ont été mélangées.

On recommande aussi généralement, à propos de l'examen microscopique du pain, de choisir de préférence, pour les observations, les agglomérations blanches de farine, connues sous le nom de *nœuds*, qui, ayant été soustraites au contact de l'eau au moment de la mise en pâte, n'ont pas été modifiées par la panification. Tout en reconnaissant que les indications fournies par ces nœuds peuvent être plus précises que les autres, je ferai observer qu'il est assez rare d'en rencontrer dans les pains et qu'on peut trouver dans la mie, aussi bien que dans la croûte du pain qu'on examine, des caractères assez nets pour baser ses conclusions.

Quels que soient l'âge et la dureté du pain mis en expérience, l'opération est aussi simple, et les résultats sont aussi précis.

Le mode opératoire à employer est le suivant : si le pain est encore frais ou récent, il suffit d'en faire une boulette de 12 à 15 gr. avec des fragments recueillis dans les diverses parties de l'échantillon à examiner; on pétrit cette boulette pendant quelques minutes entre les doigts, puis on la délaie, comme on le fait pour un pâton de farine dont on veut extraire le gluten, sous un très mince filet d'eau, au-dessus d'un tamis n° 240, qui repose sur une capsule de porcelaine destinée à recevoir les eaux de lavage amylacées.

Si le pain est sec, on râcle la mie en divers points, de façon

à recueillir 12 à 15 gr. de poudre grossière, qu'on pétrit dans une capsule de porcelaine avec un peu d'eau, pour en faire une pâte ayant la consistance d'un pâton de farine, et l'on traite cette pâte comme on a traité la boulette de mie de pain frais.

Le pâton d'une farine panifiée ne se délaie pas, à beaucoup près, aussi facilement sous l'eau que le pâton de farine ordinaire : aussi laisse-t-il sur le tamis n° 240 une forte quantité de grumeaux qu'on n'obtient pas avec les farines ordinaires.

Pour désagréger ces grumeaux, parfois assez volumineux, on frotte pendant quelque temps avec le dos de la main tout ce qui reste sur le tamis, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit bien limpide ; on rassemble avec une carte dans un verre de montre toute la matière pulvérulente qui se trouve sur le tamis, et on l'additionne d'un peu de glycérine, pour la soumettre à un examen ultérieur.

On agite, d'autre part, les eaux amylacées, et on les verse dans un verre conique de 250 cc. ; on les laisse déposer, et, lorsque le dépôt s'est effectué, on décante l'eau qui le surnage, pour examiner en ses différents points le cône amylacé qui s'est déposé au fond du verre.

L'examen successif de la matière recueillie sur le tamis et du dépôt amylacé donne les indications suivantes pour les différents pains.

Pain de froment pur.— Soumis au mode opératoire que je viens d'indiquer, le pain de froment pur ne laisse sur le tamis que des quantités inappréciables d'amidon ; les rares gruaux de farine qui pouvaient avoir résisté au travail de la panification sont désagrégés par le frottement auquel ils ont été soumis avec le dos de la main, et leurs éléments ont passé à travers les mailles de l'appareil. En revanche, on retrouve la plus grande partie du gluten, qui forme une trame élastique à mailles inégales, présentant quelque ressemblance avec un tissu végétal. Cette trame se présente en fragments plus ou moins volumineux, à contour très irrégulier, ayant une teinte légèrement brune, qui est plus accentuée dans la croûte que dans la mie ; tous les débris de son restant dans la farine se retrouvent aussi dans le dépôt recueilli sur le tamis ; ils possèdent des éléments de détermination qui sont tout à fait caractéristiques pour le son de blé, surtout en ce qui concerne la disposition, la forme, la dimension des *cellules transversales* et des *poils*, qui sont localisés à la partie supérieure de l'épicarpe des grains de blé.

Le dépôt amylacé ne présente pas davantage les caractères qu'on observe dans le dépôt laissé par les farines pures non pani-

fiées. Tandis que celui-ci se sépare en trois zones inégales, bien délimitées et formées par les grains d'amidon qui se sont rassemblés par ordre de densité, le dépôt laissé par le pain est sensiblement homogène dans sa teinte, mais beaucoup moins dans sa composition, car, des différents grains d'amidon qui le constituent, la plupart ont été déformés ou se sont crevés sous l'action combinée de l'eau et de la haute température à laquelle ils ont été soumis ; néanmoins, en prélevant diverses prises d'échantillon dans ce dépôt, on arrive à y retrouver les caractères suivants :

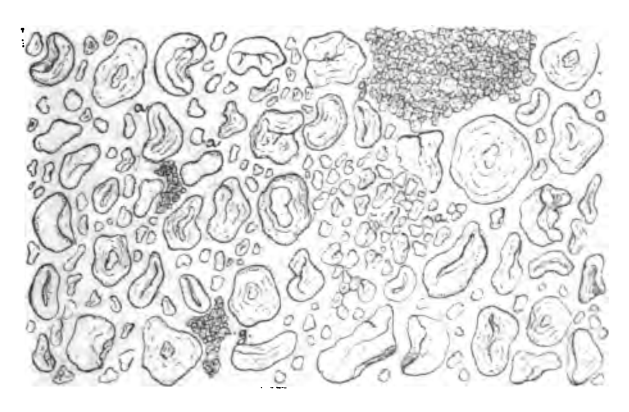


Fig. 1. — Mie de pain de froment : *a*, grains d'amidon ; *g*, amas de gluten.

la plupart des grains d'amidon ont perdu leur contour régulier et sont devenus plus volumineux, bosselés en différents sens ; quelques-uns sont devenus nettement réniformes ; d'autres sont tordus ; d'autres présentent des stries concentriques très apparentes, disposées autour d'une cicatrice plus ou moins large, qui paraît correspondre au hile ; d'autres, enfin, sont striés d'une façon très irrégulière. Ces diverses déformations sont aussi apparentes sur les petits grains que sur les gros ; mais le nombre considérable de ces petits grains, associés à une quantité assez grande de gros grains, indique déjà la nature de l'amidon entrant dans le pain ; en outre, on trouve toujours, à côté d'eux. un nombre très appréciable de grains ayant complètement échappé aux influences qui ont modifié les autres et ayant conservé, avec une netteté remarquable, tous les caractères qui distinguent l'amidon du blé (*dimension*, *contour*, *forme*, *absence de hile*). La figure 1 permet d'apprécier les différentes formes que l'amidon de froment peut présenter dans le pain vendu habituellement à Paris.

Pain additionné de seigle. — Le pain de seigle qu'on vend à

Paris est habituellement préparé avec un mélange de 70 p. 100 de farine de blé avec 25 p. 100 de farine de seigle.

Soumis au mode opératoire que j'ai décrit plus haut. ce pain se comporte comme le pain de froment pur et ne laisse guère sur le tamis que des agglomérations de gluten et des débris de téguments. La comparaison de ces derniers permet d'établir le mélange des deux farines de céréales. en utilisant les caractères fournis par l'épicarpe, les cellules transversales et les poils ; elle exige toutefois une certaine habitude et une parfaite connaissance de l'anatomie de ces deux graines de céréales ; mais l'examen du dépôt amylacé fournit toujours des caractères plus concluants ;

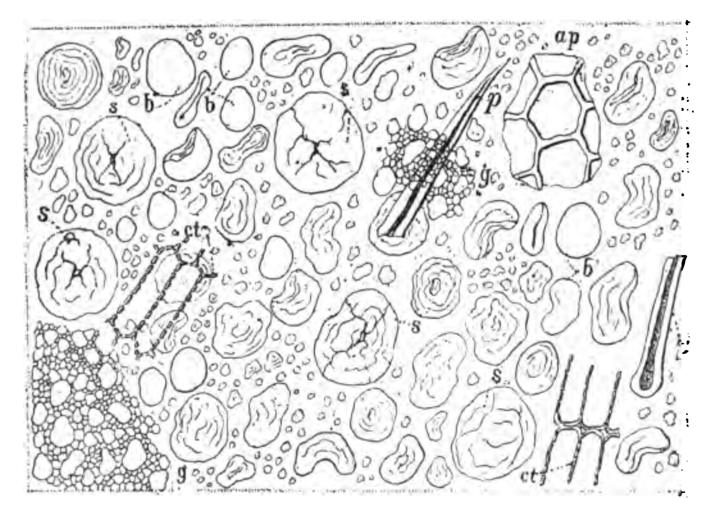


Fig. 2. — Pain de froment additionné de seigle : *ap*, assise protéique du blé ; *b*, amidon de blé ; *ct*, cellules transversales du seigle ; *ct*, cellules transversales du blé ; *g*, gluten ; *p*, poils du seigle ; *s*, amidon de seigle.

quelles que soient la proportion du seigle ajouté à la farine de blé et la température à laquelle le pain a été soumis, on trouve toujours, parmi les grains, même parmi ceux qui sont le plus déformés, la trace persistante du hile étoilé ou cruciforme qui distingue un certain nombre de grains d'amidon du seigle. Ce caractère sera toutefois plus apparent sur les gros grains que sur les petits ; en outre, en opérant comparativement sur un pain de froment pur, on constatera que, dans le pain de seigle, les gros grains d'amidon, quoique déformés, sont toujours plus volumineux que les gros grains d'amidon de blé. Toutefois, lorsque l'expert sera appelé à déterminer les proportions du mélange, il devra se montrer très circonspect, à cause des circonstances sui-

vantes, que ne manquent pas, d'ailleurs, d'invoquer les marchands de farine, surtout ceux qui sont coupables : le seigle peut se trouver normalement mélangé au blé, et certains blés d'origine russe ou indienne obtiennent l'admission temporaire, même lorsqu'ils renferment 5 à 6 p. 100 de seigle; en deuxième lieu, le caractère qui sert à différencier les deux amidons, c'est-à-dire la présence du hile crucial, ne se manifeste que sur un nombre relativement restreint de grains d'amidon du seigle.

Pain additionné d'orge. — Aucun amidon ne ressemble plus à l'amidon de blé que celui d'orge. Avec les procédés de mouture qu'on possède actuellement, il est extrêmement difficile pour un expert de se prononcer sur un mélange de ces deux farines. L'analogie se poursuit dans les farines soumises à la panification; un seul caractère permet de se prononcer avec certitude, c'est la présence, sur le tamis, de débris de la balle ou des glumelles de l'orge, qui possèdent des caractères très nets. Ce sont ces caractères qui ont permis à M. Lindet, professeur à l'Institut agronomique de Paris, de constater la nature de pains remontant à une époque extrêmement éloignée.

Pain additionné de riz. — Depuis que le dégrèvement de droits appliqué aux riz de provenance d'Indo-Chine et de Cochinchine a permis de préparer de belles farines blanches, notablement moins chères que les farines de froment, un grand nombre de minotiers et de boulangers ont pris l'habitude de falsifier la farine de blé avec la farine de riz. Employée d'abord à petite dose, pour rendre aux farines la couleur blanche qu'elles avaient perdue par l'addition de farine de fèverole, dont la présence est tolérée dans la proportion de 4 p 100, la farine de riz est devenue un véritable agent de falsification, souvent utilisé d'une façon immodérée pour donner à des farines vieilles ou inférieures l'apparence de qualités qu'elles ne possèdent pas par elles-mêmes. La fraude, qui peut être facilement constatée en utilisant les procédés qui ont été exposés dans ce Recueil (1906, p. 446) se retrouve avec la même facilité dans le pain.

Si l'on examine le dépôt laissé sur le tamis n° 240 par le pain additionné de riz, on y retrouve à peu près tous les gruaux de la farine de riz qui a été mélangée à la farine de froment. Tandis que les gruaux de blé se laissent désagréger avec la plus grande facilité par la pression sous les doigts, les gruaux de riz offrent, au contraire, une certaine résistance et se retrouvent presque entiers. Si les grains simples et les grains composés d'amidon de riz ont perdu un peu de la netteté de leurs caractères, leur déformation est toujours bien moins complète que celle qu'ont subie les

amidons de seigle, de blé et d'orge; on retrouve toujours, dans les grains composés, les différents granules qui les constituent. Quant aux gruaux, ils sont à peu près aussi nets que dans la farine examinée directement avant la panification. On pourra s'en rendre compte par l'examen de la figure 3. En se basant sur

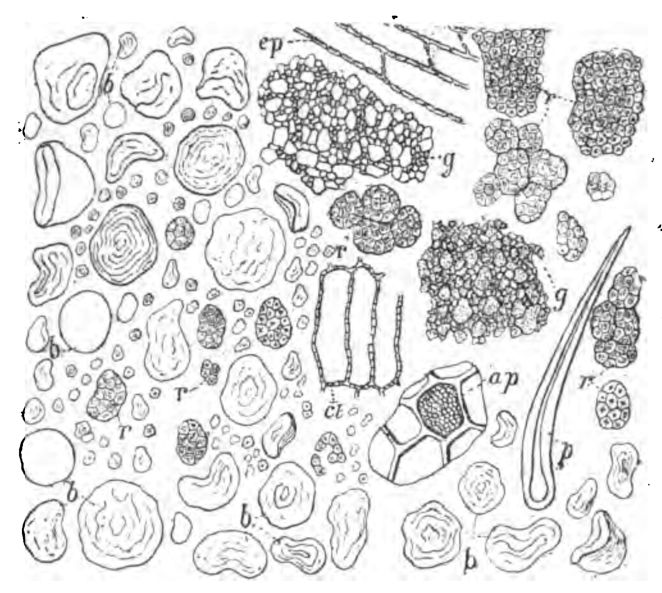


Fig. 3. — Pain de froment additionné de riz : *ap*, assise protéique du blé ; *b*, amidon de blé ; *ct*, cellules transversales du blé ; *g*, gluten ; *p*, poil du blé ; *r*, amidon et gruaux de riz.

cette double particularité, que la presque totalité des gruaux de riz reste sur le tamis n° 240 et que cette proportion représente sensiblement le tiers de la farine de riz employée, on a un élément qui permet d'apprécier assez approximativement la proportion de riz ajoutée à la farine qui a servi à préparer le pain.

Pain additionné de maïs. — La falsification du pain de froment au moyen de la farine de maïs, quoique mentionnée par divers auteurs, était, jusque dans ces dernières années, une opération assez rare, car les farines de maïs qu'on trouvait sur les différents marchés avaient une apparence grumeleuse et une teinte jaunâtre qui auraient infailliblement éveillé l'attention de l'acheteur, du consommateur ou des ouvriers employés à préparer le pain ; mais, depuis une quinzaine d'années, les Américains sont parvenus à préparer une farine de maïs vraiment remarquable par sa blancheur et par la finesse de son gruau. Cette farine, qui

fit sa première apparition en Europe à l'Exposition universelle de 1889, dans la section américaine, est obtenue par un procédé spécial et avec une variété blanche de grains de maïs ; elle est exclusivement composée de la partie farineuse du grain, à l'exclusion de tout débri de son, d'embryon et d'assise protéique ; elle est complètement exempte de matière grasse, qui est assez abondante dans les farines de maïs ordinaires et qui contribue particulièrement à l'altération des vieilles farines de blé. Cette belle farine de maïs, désignée dans les ouvrages américains sous les noms de *Maïze flour Hominy* ou *Hominy fead*, y est mentionnée aussi comme très propre à falsifier la farine de froment : « *It is also an adulterant of wheat flour* ». En raison de sa belle apparence et de son prix extrêmement modéré, cette farine ne pouvait échapper à l'attention des fraudeurs, qui sont au moins aussi nombreux en Amérique qu'en Europe ; aussi, la falsification de la farine de froment au moyen de cette farine de maïs prit-elle une importance tellement considérable aux Etats-Unis, en 1895 et 1896, qu'il était très rare de ne pas la constater à un degré plus ou moins élevé dans les marques américaines les plus connues et les plus appréciées. Les pouvoirs publics durent intervenir pour arrêter cet état de choses, qui était devenu réellement scandaleux et qui rendait toute concurrence impossible entre les minotiers honnêtes et ceux qui se livraient à ces pratiques frauduleuses. Dans son remarquable rapport sur l'Exposition des produits de la meunerie en 1900, M. Regnault-Desroziers, président de la Chambre syndicale des marchands de grains et farines, parle des tentatives faites, à l'instigation des Etats-Unis, par le colonel Murphy, pour introduire ce produit intéressant sur les marchés européens. Les conférences faites à ce sujet par le délégué américain dans les diverses capitales de l'Europe n'ont pas tardé à porter leurs fruits. Acceptée avec empressement en Belgique, où elle sert à préparer le *pain Murphy*, la farine de maïs américaine commence à pénétrer en France par la Belgique, sous la dénomination de *farine de maïs destinée à la panification*, comme j'ai pu m'en rendre compte à la salle d'expertises du ministère du Commerce. D'après les documents que j'ai pu obtenir au ministère des Finances, dans le service des douanes, la proportion qui pénètre en France, sans être considérable, a augmenté sensiblement depuis deux ans. L'emploi de ce produit pour la préparation du pain est jusqu'ici localisé dans la région du Nord, qui est voisine de la Belgique, mais il a une tendance à se propager. L'administration, qui est prévenue, a le devoir de veiller à ce que l'emploi de la farine de maïs américaine reste limité à la préparation de

produits vendus sous leur véritable dénomination et n'intervienne pas frauduleusement dans la préparation du pain, qui, en France, constitue un objet d'alimentation tout à fait essentiel. Les arguments invoqués par les importateurs de cette farine, pour en propager la vente et l'emploi dans la boulangerie, sont de nature à séduire certains industriels peu consciencieux. Ils allèguent que, tandis que la farine de blé pure coûte 32 francs les 100 kilos et donne un rendement en pain de 130 pour 100, la farine de maïs américaine coûte seulement 22 francs les 100 kilos, droits de douane compris. Ils ajoutent que le mélange de farine de maïs dans la proportion de 25 kilos pour 75 kilos de farine de froment exige, pour être panifié, 42 kilogr. d'eau et qu'il donne un pain plus blanc que le pain de froment et dans lequel il est impossible de retrouver le maïs, à cause de la déformation de ses grains d'amidon pendant la panification. Si le premier argument invoqué est exact, les deux autres sont tout à fait faux.

La farine de maïs coûte effectivement un tiers moins cher que la farine de froment ; mais, d'après des renseignements qui

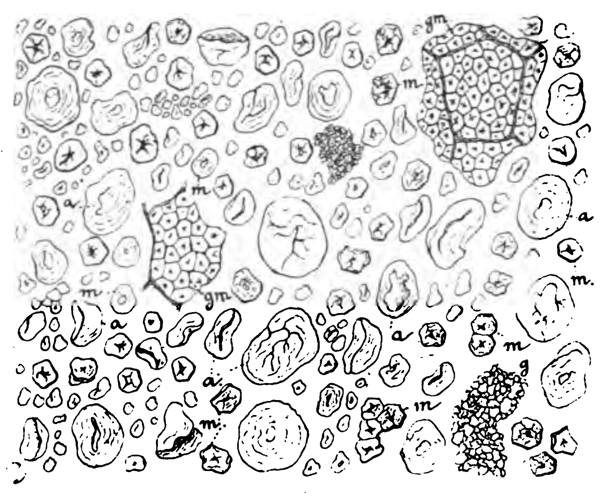


Fig. 4. — Pain de froment additionné de maïs : *a*, amidon de blé ; *m*, amidon de maïs ; *g*, amas de gluten ; *gm*, gruaux de maïs.

m'ont été fournis tout récemment, elle peut, employée dans les proportions indiquées plus haut, être panifiée avec la même quantité d'eau que la farine de blé ; le bénéfice à réaliser, par l'addition d'une proportion considérable d'eau, est donc réduit à presque rien. D'autre part, le pain que fournit ce mélange n'est pas sensiblement plus blanc que le pain de froment pur ; il exhale,

lorsqu'il est frais, une odeur spéciale, facile à percevoir. Enfin, le maïs qui y a été ajouté se retrouve très facilement et avec une grande netteté. J'ai pu constater, et l'on peut s'en rendre compte par l'examen de la figure 4, que l'amidon de maïs est, de tous les amidons de céréales, celui qui résiste le mieux aux influences diverses de la panification, à tel point qu'on peut distinguer très facilement les grains d'amidon qui proviennent de la partie centrale ou farineuse du grain de maïs, de ceux qui proviennent de la partie périphérique ou cornée. Les premiers sont vaguement arrondis, peu anguleux ; les seconds sont, au contraire, nettement polyédriques, à arêtes assez vives ; les uns et les autres ont un hile étoilé très apparent. Quant aux gruaux qui proviennent à peu près exclusivement de la partie cornée du grain, ils sont, à cause de leur résistance, presque aussi nets dans le pain au maïs que dans la farine non panifiée ; on les retrouve à peu près tous sur le tamis n° 240, tandis que la totalité des grains isolés est dispersée dans le dépôt amylacé. Le commerçant qui serait tenté de se livrer à ce genre de fraude, en se basant sur la croyance généralement admise que les farines panifiées sont méconnaissables, peut perdre toute illusion à cet égard ; car l'expert le moins familiarisé avec l'emploi du microscope pourra, en utilisant la méthode que j'ai indiquée, constater rapidement cette fraude.

Le pain, comme le lait, joue un rôle tellement important dans l'alimentation qu'il est du devoir de tous ceux qui s'intéressent à l'hygiène publique et à la prospérité de notre pays de signaler les moyens les plus propres à enrayer les fraudes qu'on peut faire subir à ces deux aliments essentiels. C'est ce sentiment qui a inspiré la rédaction de cette note.

Le mode d'essai que j'emploie pour l'examen du pain peut être utilisé avec le même succès pour les pâtes alimentaires, qui doivent être préparées exclusivement avec des farines de blé durs, à moins de désignations ou mentions spéciales.

Action du méthanal sur les tannins,

Par MM. Ferdinand Jean et C. Frabot.

L'aldéhyde formique, en réagissant sur les phénols en présence d'un acide minéral, donne des produits de condensation du type

$$CH^2\begin{cases} R - O - H \\ R - O - H \end{cases}$$

R désignant un radical phénolique ayant perdu, par le fait de la condensation, un atome d'hydrogène.

Appliquée aux tannins, qui sont des acides-phénols, cette réaction permet d'obtenir des résultats très intéressants, utilisables pour une classification exacte et rapide des matières tannantes.

Elle peut même, dans quelques cas, comme nous le verrons plus loin, servir à s'assurer de l'état de pureté d'une substance tannante, ou tout au moins apporter à cette vérification un appoint qui n'est pas à dédaigner.

La douane allemande exigeant actuellement des déclarations nettes et précises sur la nature des extraits tanniques importés, on ne saurait négliger aucune réaction qui puisse, soit seule, soit concurremment avec d'autres, aider au contrôle de l'état de pureté d'une substance examinée.

On sait que les différents tannins ont été classés en deux grands groupes, dont le premier comprend ceux qui donnent, à la surface du cuir, le dépot blanc appelé *fleur*, tandis que le deuxième renferme les tannins ne produisant pas ce dépot. Chimiquement parlant, il est plus rationnel de les classer suivant les produits qu'ils donnent en se décomposant par la chaleur, ce qui permet de se faire une idée plus précise (autant que le permet l'état actuel de la question) de la structure de ces tannins.

Chauffés à 200° environ, les uns fournissent du pyrogallol, les autres du catéchol, d'autres enfin un mélange de catéchol et de pyrogallol. D'où trois classes de tannins, tannins pyrogalliques, tannins catéchiques et tannins mixtes.

En faisant agir à la température du bain-marie l'aldéhyde formique, en présence de l'acide chlorhydrique, sur les solutions aqueuses de diverses matières tannantes, il se produit, avec certaines de ces matières, des précipités volumineux, complètement insolubles, résultant de la condensation de l'aldéhyde formique avec le tannin. En considérant de près les résultats obtenus, on reconnait que les tannins pyrogalliques, lorsqu'on opère à un degré de dilution convenable, ne donnent pas de précipité, tandis que, dans les mêmes conditions, les tannins catéchiques donnent un précipité abondant. La précipitation du tannin est complète, car, si au filtratum on ajoute de l'acétate de soude et de l'alun de fer, la coloration noire caractéristique des tannins ne se produit plus. Avec les tannins mixtes, la précipitation est partielle, et l'on retrouve dans le filtratum une certaine quantité de tannin, dont la décomposition fournit du pyrogallol.

Nous résumons, dans le tableau ci-contre, les résultats obtenus avec un certain nombre de matières tannantes que nous devons, pour quelques-unes, à l'obligeance de nos collègues MM. Nihoul et Baldracco.

Matières tannantes précipitables à chaud par le formol en milieu chlorhydrique.		Matières tannantes ne précipitant pas par le formol.
Chêne-liège (écorce).	Palmetto.	Sumac (pur).
Chêne (écorce)	Malette.	Epine-vinette.
Palétuvier	Sapin.	Châtaignier.
Canaigre	Mélèze.	Campêche.
Lentisque	Acide cachoutannique.	Divi-divi.
Gambir	Galle de Chine.	Myrobolans.
Manglier	Hemlock.	Valonées.
Québracho		Tamarix.
Mimosa.		Chêne (bois).
		Ailanthus globulosa.

Cette réaction du formol chlorhydrique peut être utilisée pour déceler et même doser les tannins catéchiques en mélange avec les tannins pyrogalliques. Elle permet de reconnaître aisément la fraude si fréquente du sumac par addition de lentisque.

Quelques essais quantitatifs, exécutés sur des extraits de québracho, de palétuvier, de mimosa, etc., ont donné des résultats satisfaisants.

Théoriquement, l'adjonction du groupe CH^2 (poids moléculaire 14, qui se réduit à 12 par la perte simultanée de deux atomes d'hydrogène) à une molécule si complexe et à poids si élevé de tannin ne doit en modifier que fort peu le poids moléculaire et par suite, le produit de condensation pesé représente à peu de chose près la teneur réelle en tannin catéchique de la solution examinée.

Toutefois, dans nos essais, nous avons toujours trouvé un poids supérieur à ceux fournis par la méthode officielle internationale et par la méthode américaine; par exemple, dans un extrait sec de québracho, nous avons trouvé 70,8 au lieu de 67,47 obtenus par le procédé à la poudre de peau.

Les résultats obtenus offrent une grande constance, malgré les variations des quantités d'aldéhyde formique et d'acide chlorhydrique ajoutées.

C'est ainsi que trois dosages, effectués sur une même solution de québracho, en faisant varier suivant une progression géométrique les quantités de formol et d'HCl, nous ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Tannin :	25,45 p. 100	25,43 p. 100	25,48 p. 100

alors que la méthode internationale donnait 24,26 p. 100. Une telle constance milite donc en faveur de cette méthode, que nous avons appliquée à différents tannins catéchiques.

Le formol en milieu chlorhydrique permet donc de classer et de différencier les matières tannantes et peut servir à doser les tannins catéchiques seuls ou en mélange avec d'autres tannins. La constance des résultats obtenus, ajoutée à la rapidité et à la simplicité du mode opératoire, rend ce mode de dosage susceptible d'applications dans l'examen des extraits et des jusées, et dans le contrôle en tannerie.

Note sur la précipitation des matières colorantes des vins rouges et la recherche des colorants étrangers,

Par MM. Ferdinand Jean et C. Frabot.

Dans le procédé que M. Trillat a indiqué pour précipiter, au moyen du formol, la matière colorante des vins rouges, la précipitation est très lente, et le filtratum reste sensiblement coloré.

Nous avons constaté qu'on peut obtenir très rapidement la séparation complète des matières colorantes naturelles des vins rouges, avec obtention d'un filtratum absolument incolore, en opérant comme suit :

50 cc. de vin sont additionnés d'environ 1 cc. de formol à 40 p. 100 et de 4 cc. d'acide chlorhydrique pur ; on chauffe pendant quelques minutes au bain-marie, jusqu'à formation du précipité ; on rend alors le liquide franchement ammoniacal, et on le maintient sur le bain-marie jusqu'à disparition de l'ammoniaque libre ; on laisse refroidir et l'on filtre.

Avec les vins rouges naturels sur lesquels nous avons opéré, nous avons obtenu un filtratum incolore ; au contraire, avec les vins frauduleusement additionnés d'une matière colorante artificielle, le filtratum possède la couleur propre à la matière colorante employée.

Nous appelons sur ce procédé, qui est très simple, l'attention des chimistes œnologues, et nous les invitons à vérifier si cette réaction est, comme nous le supposons, applicable aux vins rouges provenant de tous les cépages.

Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme humain,

Par M. Guillaume F. Schæfer (1).

Purification et vérification des réactifs. — Les réactifs que j'ai employés ont été obtenus en purifiant les réactifs purs du commerce.

(1) Extrait d'une thèse présentée à l'Université de Buenos-Aires pour l'obtention du grade de docteur en chimie.

Toutes les opérations ont été exécutées dans des appareils de verre ou de porcelaine, préalablement nettoyés avec de l'eau régale et ensuite avec SO^4H^2 chaud ; on a évité l'emploi de bouchons ou de tubes de caoutchouc ; on a fait usage uniquement de bouchons de liège, lavés à chaud dans l'eau distillée acidulée avec HCl.

Eau distillée. — L'eau, qui avait été distillée dans un alambic de cuivre avec serpentin d'étain, a été redistillée dans un alambic de verre, après addition de 5 p. 1000 de carbonate de soude, dans le but de fixer l'arsenic à l'état de sel de soude.

Sa pureté a été établie sur 2 litres, évaporés en présence de 20 cc. de SO^4H^2 concentré, lequel, introduit dans l'appareil de Marsh, n'a donné aucun anneau arsenical.

Acide sulfurique. — On a dilué 1 partie de SO^4H^2 ($D = 1{,}84$) avec 4 parties d'eau distillée, en ajoutant $\frac{1.5}{1.000}$ de sulfate d'argent pur, et, afin de réduire les composés arsenicaux, on l'a traité par l'anhydride sulfureux. Après avoir expulsé celui-ci par la chaleur, on a fait passer un courant d'H^2S à chaud (60°-70°) pendant six heures, afin que le sulfure d'argent formé entraînât avec lui le sulfure d'arsenic, qui s'est trouvé ainsi facilement séparé ; ayant laissé reposer le sulfure d'argent pendant 48 heures dans une atmosphère d'acide sulfhydrique, on a filtré, et, dans le filtratum, on a chassé l'excès de cet acide au moyen de la chaleur. (Si, pendant cet échauffement, il se forme un petit dépôt de soufre, il faut filtrer de nouveau).

Une partie de SO^4H^2 ainsi purifié a été amenée à une densité $= 1{,}84$. Pendant cette concentration, qui est exécutée dans une capsule de platine, il est nécessaire d'éviter la chûte des poussières atmosphériques.

Au moyen de l'appareil de Marsh, on a vérifié l'absence de l'arsenic dans 90 gr. d'acide dilué et dans 50 gr. d'acide concentré.

Acide nitrique. — Des recherches de M. G. Bertrand (1) il résulte que, pour la purification de cet acide, la simple distillation n'est pas suffisante. Cela s'explique en considérant que la tension de vapeur du composé arsenical existant dans AzO^3H est à peu près $\frac{1}{3.000.000}$ de celle de cet acide.

Si l'on distille un acide contenant plus de $\frac{1}{3\ 000.000}$ d'arsenic, cette quantité passe dans le distillatum. Par des distillations suc-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1903*, pp. 361 et 415.

cessives, on ne parvient pas à obtenir un acide plus pur, puisque ce qui distille est un mélange de composition invariable, et l'acide distillé contient toujours une partie d'arsenic dans 3.000.000 d'AzO^3H. Mais si l'on soumet celui-ci à la distillation après l'avoir additionné de 1/10 de son poids de SO^4H^2 pur, on retient dans chaque distillation les 5/6 de l'arsenic existant, et, par des distillations successives, on peut obtenir un acide parfaitement pur.

En me basant sur les données qui précèdent, j'ai distillé AzO^3H quatre fois consécutivement dans un appareil de verre, en présence chaque fois de 1/10 de son poids de SO^4H^2, et j'ai éliminé les premières portions dans chaque distillation.

La pureté de AzO^3H ainsi obtenu (D = 1,42) a été essayée sur 300 gr., évaporés avec 20 gr. de SO^4H^2 concentré. On n'a pas constaté la moindre trace d'arsenic avec l'appareil de Marsh.

AzO^3H fumant a été préparé en partant de l'azotate de potassium pur et de SO^4H^2 concentré pur. Sa pureté a été vérifiée sur 30 gr., évaporés avec 3 gr. de SO^4H^2 concentré.

Zinc. — Le zinc qu'on a soumis à la purification était garanti exempt d'arsenic; néanmoins, on l'a fondu de nouveau avec 0,5 p. 100 d'azotate de potassium pur, puis avec 1 p. 100 de chlorure d'ammonium pur, en agitant très rapidement, pendant la fusion, avec du fer chimiquement pur; ensuite on l'a granulé dans l'eau distillée. Cette opération a été répétée trois fois, la dernière seulement avec du chlorure d'ammonium, sans agiter avec du fer.

Dans ces conditions, on a obtenu du zinc complètement exempt de soufre, de phosphore, d'antimoine et d'arsenic, puisqu'au moyen de l'azotate de potassium on a oxydé le soufre et le phosphore et que le chlorure d'ammonium a volatilisé l'antimoine et l'arsenic à l'état de chlorure.

Pour obtenir du zinc pur et homogène, on fond d'une seule fois une grande quantité de métal, en agitant rapidement pendant la fusion.

La pureté du zinc a été vérifiée sur 40 gr., et l'on n'a pas obtenu d'anneau arsenical.

Acide sulfureux. — Ce réactif a été préparé en faisant agir SO^4H^2 dilué sur le bisulfite de soude pur. L'anhydride sulfureux a été purifié en le faisant passer à travers quatre flacons de lavage, dont le premier contenait de l'eau chlorhydrique, tandis que les trois autres contenaient de l'eau distillée pure.

Sa pureté a été essayée sur 20 cc. de solution aqueuse saturée, additionnée de 5 cc. de SO^4H^2, et, après avoir chassé SO^2 par

la chaleur, on a vérifié l'absence de l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh.

Ammoniaque. — Pour sa purification, on a distillé de l'ammoniaque pure après l'avoir additionnée d'un peu d'hydrate de soude, dans le but de fixer à l'état de sel de sodium l'arsenic qu'elle pouvait contenir. On a rejeté les premières et les dernières portions du distillatum.

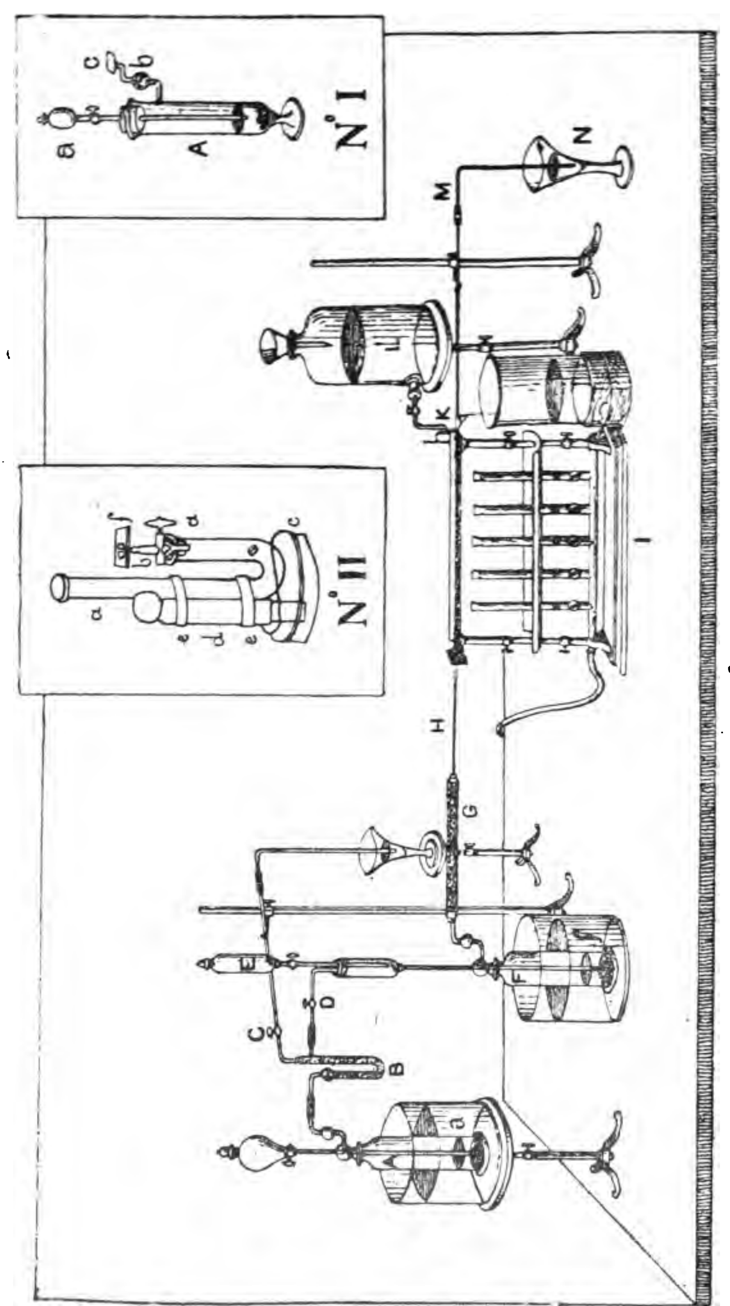
L'ammoniaque ainsi obtenue a été soumise à deux essais : 1° on a neutralisé 50 cc. d'ammoniaque avec SO^4H^2 ; on a évaporé, et le résidu, dissous dans la plus petite quantité possible de SO^4H^2 dilué, a été introduit dans l'appareil de Marsh ; 2° on a saturé 50 cc. d'ammoniaque avec l'hydrogène sulfuré ; on a évaporé le sulfure d'ammonium ainsi formé, et le résidu a été oxydé avec AzO^3H ; après avoir chassé celui-ci à chaud au moyen de SO^4H^2 concentré, l'ammoniaque a été essayée à l'appareil de Marsh. Dans l'un et l'autre cas, on n'a pas obtenu d'anneau arsenical.

Acide chlorhydrique. — Cet acide a été purifié en distillant trois fois consécutives l'acide pur avec 1/10 de son poids de SO^4H concentré et en rejetant les premières et les dernières portions. En diluant 100 cc. d'acide purifié avec 900 cc. d'eau distillée, en faisant passer un courant d'H^2S, puis en suivant la marche que j'indiquerai à propos de la recherche de l'arsenic dans les tissus, on a constaté l'absence de ce métalloïde.

Papier à filtrer. — On a employé les papiers à filtrer Schleicher et Schüll (n° 589) de 12 1/2, de 7 et 5 centim. de diamètre, lavés aux acides chlorhydrique et fluorhydrique. Malgré leur pureté, on les a traités pendant huit heures par un mélange d'une partie d'HCl et 2 parties d'eau, ensuite par l'eau distillée, jusqu'à disparition de la réaction acide ; puis on les a séchés.

Dans le but de vérifier la pureté de ces papiers à filtrer, on a exécuté plusieurs essais à blanc, en filtrant successivement et de nombreuses fois de l'eau bouillante acidulée avec SO^4H^2 à travers un nombre de feuilles triple de celui employé dans la recherche de l'arsenic dans les matières organiques. Cette eau acidulée, introduite directement dans l'appareil de Marsh, n'a donné, dans aucun des essais, la moindre trace d'arsenic.

Acide sulfhydrique — On l'a préparé au moyen du sulfure de baryum et de SO^4H^2 dilué et purifié. Le sulfure de baryum, préparé selon le procédé de Winkler, présente sur le sulfure de fer le grand avantage de pouvoir être obtenu complètement exempt d'arsenic. L'acide sulfhydrique a été purifié par la méthode de Lenz. Cet acide sulfhydrique n'a donné aucune trace d'arsenic


N° I
N° II
N° III
A
B
C
D
E
F
G
H
I
K
M
N

par son passage, pendant 6 heures, à travers 200 gr. d'AzO^3H chauffé à 80° ou à travers de l'eau acidulée avec HCl.

Les réactifs ont été essayés — non-seulement par la méthode de Marsh — mais aussi par les procédés de Gutzeit et de Bettendorff, qui sont très sensibles pour reconnaître de très petites quantités d'arsenic.

Dans toutes les expériences que j'ai faites, les quantités des réactifs employés ont été toujours inférieures à celles utilisées pour vérifier leur pureté. De plus, les nombreux résultats négatifs qu'on a obtenus dans le cours de ce travail prouvent que les réactifs n'étaient pas arsenicaux, car, dans le cas contraire, on aurait dû trouver constamment de l'arsenic, tous les essais ayant été faits dans des conditions identiques.

Appareil de Marsh. — L'appareil de Marsh qu'on a employé dans ces recherches est le suivant (voir figure ci-contre) : *A* est un flacon générateur d'hydrogène de 120 cc. de capacité, placé dans un bain d'eau froide. L'hydrogène qui se développe dans ce flacon, destiné à chasser l'air de l'appareil, est séché par son passage à travers de l'ouate hydrophile (séchée à 120°) contenue dans le tube en U *B* ; ce tube en U est muni, à l'extrémité d'une de ses branches, d'un tube à robinet, et, latéralement, au moyen d'un autre tube à robinet coudé *D*, il communique avec un second flacon *F*, générateur d'hydrogène de même capacité que le premier et aussi refroidi par un bain *f* d'eau froide ; le flacon *F* est relié à un tube de verre *G* de 20 centim. de longueur et 2 centim. de diamètre, qui est plein de la même ouate hydrophile, destinée à sécher le mélange d'hydrogène et d'hydrogène arsénié qui se produit dans le flacon *F*. Au tube de verre *G* est raccordé le tube *H*, lequel est à son tour relié à un tube coudé *M*, dont l'extrémité libre plonge dans l'eau distillée contenue dans le verre *N*.

Afin d'éviter l'emploi des tubes de caoutchouc vulcanisé qui, généralement, contiennent de l'arsenic provenant du soufre employé dans la vulcanisation, on a fait les raccords au moyen de tubes de verre et de bouchons de liège bien lavés.

Les tubes de verre *H*, destinés à recevoir l'anneau arsenical, sont de verre peu fusible, à parois épaisses et d'un diamètre interne de 0 millim. 5 au plus. Si l'on veut obtenir des anneaux très nets, il faut nettoyer parfaitement ces tubes, en les soumettant successivement à l'action de l'eau régale, de l'acide sulfurique concentré chaud, de l'alcool et de l'éther.

Pour faire un essai, on commence par chasser l'air au moyen de l'hydrogène qui est produit dans le flacon *A* et qui est obtenu en faisant agir SO^4H^2 dilué à 1/5 sur le zinc. Lorsqu'on juge que l'hy-

drogène séché dans le tube *B* a expulsé tout l'air de l'appareil, on ferme le robinet *D*, et l'on ouvre *C*; en commençant l'expulsion de l'air, on introduit dans le tube à brome *E* la quantité de SO^4H^2 dilué à 1/5 suffisante pour remplir toute la partie inférieure et chasser ainsi l'air qu'il contient ; on allume alors le fourneau à gaz *I*, qui chauffe le tube *H*, entouré de clinquant sur une étendue de 20 centimètres. L'échauffement du tube *H* sur une longueur de 20 centimètres et avec un courant lent de gaz (30 à 60 bulles par minute) est suffisant pour décomposer la totalité de l'hydrogène arsénié produit.

Lorsque le tube *H* a atteint la température du rouge, on commence à introduire par *E* goutte à goutte le liquide arsenical. Le mélange d'hydrogène et d'hydrogène arsénié se purifie par son passage à travers l'ouate contenue dans le tube *G*, et, en traversant la partie chauffée du tube *H*, l'hydrogène arsénié est décomposé, ou, selon quelques auteurs, il est transformé en hydrogène arsénié solide, qui se dépose sous forme d'anneau dans la partie *K* du tube, refroidie par un courant continu d'eau qui tombe sur un petit morceau de papier à filtrer entourant le tube. L'espace *h* entre la partie chauffée du tube et le papier doit mesurer au plus 2 millim. Lorsqu'on a introduit tout le liquide arsenical dans le flacon *F*, on fait tomber dans celui-ci 5 cc. d'acide dilué, afin d'expulser le reste du liquide arsenical contenu dans la partie inférieure du tube *E* et afin d'entraîner les dernières traces d'hydrogène arsénié qui demeurent dans l'appareil. Ce lavage doit être répété plusieurs fois pour assurer le dégagement et l'entraînement de la totalité de l'hydrogène arsénié.

Pendant que les dernières bulles de gaz se dégagent, on éteint le feu ; on laisse refroidir, et l'on détache la partie du tube qui contient l'anneau. Lorsqu'on effectue cette opération, on doit avoir soin de fermer parfaitement les extrémités et d'éviter l'entrée de l'air, qui oxyderait l'arsenic ; d'autre part, l'anneau de couleur brune ou noirâtre serait remplacé, au bout de quelque temps, par un autre de couleur blanche, formé d'acide arsénieux, qu'il serait très difficile ou presque impossible de distinguer, même sur un fond noir, lorsqu'il serait très faible.

(*A suivre*).

Le réactif de Nessler pour caractériser la gélatine,

Par M. Vamvakas, de La Canée.

J'ai déjà mentionné (*Annales de chimie analytique 1907*, p. 12) que la gélatine donne, avec le réactif de Nessler, des précipités plus caractéristiques que ceux produits par les gommes.

En agitant ce réactif avec une solution de gélatine (D = 1032), on obtient une émulsion trouble, d'une couleur gris-plomb brillant ; au bout de quelque temps, il se forme un précipité de la même couleur.

A l'ébullition, le précipité se produit immédiatement.

On obtient encore le même précipité lorsqu'on ajoute, avant de porter à l'ébullition, une quantité de solution d'acide tartrique égale à la quantité de réactif de Nessler.

Cette dernière réaction caractérise la gélatine, vu qu'elle ne se produit ni avec la gomme, ni avec la dextrine (qui donne, à froid, avec le réactif de Nessler, sans agitation, un précipité immédiat de couleur jaune vif, et à l'ébullition le même précipité gris-plomb mat), ni avec le sucre de canne, ni avec le glucose, ni avec la saponaire, ni avec la réglisse.

La gélatine diluée au 1/10 donne la même réaction, mais la couleur obtenue est gris-plomb mat.

La réaction de la gélatine avec liqueur de Nessler est donc très sensible et pratique.

Avec cette liqueur, j'ai réussi à constater rapidement que les liquides que le commerce écoule sur notre place sous la dénomination de *gomme liquide* sont fabriqués avec la gélatine et non avec la gomme.

A l'aide du même réactif, je suis parvenu à déceler très nettement l'addition de 10 p. 100 de gélatine (D = 1.032) dans une solution de gomme, de sucre de canne, de glucose, de réglisse et de dextrine.

Au moyen de mon procédé, plus expéditif que celui de M. Trillat qui utilise la formaldéhyde comme réactif, il est possible de découvrir immédiatement la présence de la gélatine dans les sirops de gomme.

Tableau des principales constantes physico-chimiques des matières grasses,

Par M. D. Sidersky.

La recherche des falsifications des beurres et des principales matières grasses comestibles étant basée principalement sur la détermination d'un certain nombre de constantes physico-chimiques, nous croyons faire œuvre utile en réunissant en un tableau comparatif les variations de ces constantes pour les principales matières grasses animales et végétales, solides ou liquides. Nous nous sommes servi des données les plus récentes publiées par les savants français et étrangers, et nous avons cherché à

Tableau des principales cons

NATURE DE LA MATIÈRE	Densité		Matière grasse		Acides gr	
	à 15°	à 100°	Point de fusion	Point de solidification	Point de fusion	Poi soli
A. Graisses animales						
Beurre de vache	0.936-946	0.865-868	28 à 34.7	19 à 23	38 à 45	33
Margarine	0.925-930	0.859	31 à 35	20 à 22	42	3
Graisse de bœuf	0.943-953	0.860-861	42 à 49	35 à 37	43 à 47	43
Graisse de mouton	0.937-953	0.859	44 à 51	22 à 36	45 à 54	41
Saindoux	0.931-938	0.861	26 à 46	26	35 à 47	34
Huile d'os	0.914-926	—	21 à 22	15	30	[illegible]
Huile de laine	0.973	—	39 à 42.5	—	41.8	[illegible]
Graisse d'oie	—	—	25 à 26	18	37 à 41	—
Huile de foie de morue	0.923-927	—	—	0 à 10	21 à 25	—
Huile de phoque	0.916-930	—	—	—	—	—
Huile de baleine	0.925-927	—	—	—	—	20
B. Graisses végétales						
I. Huiles siccatives						
Huile de lin	0.930-937	—	-16	-16 à 20	11 à 24	13.3
Huile d'œillette	0.924-937	0.8725	—	-18	20.5	16
Huile de chanvre	0.925-931	—	—	-27.5	19	[illegible]
Huile de noix	0.925-927	—	-15 à 28	-27.5	15 à 20	[illegible]
Huile de tournesol	0.924-927	—	-16 à 18.5	-16	17 à 24	[illegible]
II. Huiles non siccatives						
Huile d'olive, fine	0.909-917					
— ordinaire	0.920-925	0.864	—	-6	22 à 33	17.5
Huile de colza	0.911-918	0.864	—	-2 à 10	18 à 22	12.
Huile de sésame	0.922-924	0.871	—	-5	23 à 31.5	18.5
Huile d'arachide	0.916-922	0.864	—	-3 à 7	27 à 55	23.
Huile de coton	0.922-930	0.874	—	—	35 à 40	30.
Huile de maïs	0.921-924	—	—	-10 à 20	17 à 20	
III. Graisses végétales solides						
Huile de palme	0.945	0.857-860	27 à 42.5	—	47 à 48	42
Huile de palmiste	0.952	0.867	23 à 28	20.5	20.7 à 28.5	
Huile de coco	0.925-926	0.870	20 à 28	15.7 à 23	24 à 27	19
Huile de coprah	0.9245	—	25 à 26	—	—	
Beurre de cacao	0.945-976	0.857-858	28 à 35	23	48 à 52	[illegible]

physico-chimiques des matières grasses

Propriétés optiques				Indice de saponification (Kœttstorfer)	Indice d'iode (Hübl)		Acides gras volatils solubles	Acides gras insolubles
ndices de réfraction		Degrés de l'oléoréfractomètre Amagat et Jean			matière grasse	acides gras	Indice Reichert-Meissl	Indice de Hehner
à 25°	à 40°	à 22°	à 45°					
—	1.4527-54		-30	220.5-232	25.7-38	28-31	24.0-34.0	87.5
—	1.4583-96		.15	192-200	48-64	—	0.1-0.9	94.0-95.5
—	1.4559-86		-17	193-200	35.6-40	26-41	0.5-1.0	95.6-96.0
—	—		-20	192-195.2	32.7-46.2	29-34.8	1.2	95.5
1.4656	1.4583-613		-12.5	194-6-196-6	46-66	94-105	1.1	95.8-96.1
—	—			190.9	46.3-55.5	55.7-57.4	—	—
—	—			169.8	36.0	—	—	—
—	—			184-198	71.5	—	—	92.4-95.7
1.4753	—	+38 à 45		171-189	123-152	165-170	—	—
—	—	+15.5		178-193	125-130	—	—	95.5
—	—	+28 à 21		188-224.4	129-130	—	—	—
—	—	+53		187.6-195.2	170-181	148.8-183.4	0.2-0.9	—
—	1.4745-65	+29		192.8-194.6	131-141	116.3	0.2-0.6	95.38
—	—			193.1	143-157.5	122.2-125.2	—	—
—	—	+35		188.7-197.0	143-151.7	—	—	—
1.4735	—			188.0-194.0	120-133.3	133.0-134.0	0.5	95.0
.4672-77	1.4613-26	+1.15		185.2-196.0	79.5-88	86.1-90.2	0.6-1.5	95.4-96.2
.4740	—	+18		175.3-179.0	97-105	96.3-105.6	0.5-0.9	95 0
.4704-17	—	+17		187.0-193.0	110-123	108.9-111.4	0.1-0.7	95.5-95.87
4696-707	—	+ 4		190.0-197.0	90-106	95.5-97 0	0.4	95.86
.4708-19	1.4665	+20		191.0-196.5	102-115.7	110.9 115.7	0.5-0.95	95.5-96.3
—	—	+23		188.1-193.0	111-123	125.0	0.66	95.7
—	—			201-202.5	50.3-52.4	53.4	0.32-1.0	95.6
—	1.4499			216-255	103.-17.5	3.6-12.0	3.4-5.0	—
—	1.4477-72			246-268.4	7.9-9.5	8.4-9.3	6.0-7.5	—
—	—			255-271	7.9-10.4	—	7.0	88.2
—	1.4566-78		-19	192-202	34-37	49.1-62.66	0.8	94.6

unifier ces données, afin de les rendre comparatives. C'est ainsi que, pour les indices de réfraction, nous avons transformé en *indices trigonométriques* les degrés des diverses échelles arbitraires, notamment ceux du butyroréfractomètre Zeiss-Wolny, etc., et nous y avons ajouté des colonnes spéciales pour les indications fournies par l'oléo-réfractomètre différentiel de MM. Amagat et Jean, qu'il est impossible de traduire en *indices*.

Rappelons brièvement que l'*indice de Koettstorfer* indique les milligr. d'hydrate de potasse nécessaires pour saponifier 1 gr. de matière grasse ; que l'*indice Reichert-Meissl* indique le nombre de cc. de solution déci-normale d'alcali nécessaires pour saturer les acides gras volatils solubles de 5 gr. de matière grasse ; que l'*indice de Hehner* exprime le rendement en acides gras insolubles pour 100 de matière grasse ; qu'enfin, l'*indice de Hübl* exprime la quantité d'iode absorbée par 100 parties de matière grasse. Enfin, le tableau qui précède indique les densités respectives des matières grasses observées à 15° et à 100°, ainsi que les points de fusion et de solidification des matières grasses et de leurs acides gras respectifs.

Avec ce tableau, on peut se rendre compte aisément qu'il ne suffit pas de déterminer une ou deux constantes pour juger de la pureté d'une matière grasse soumise à l'essai, les écarts indiqués pour diverses matières grasses n'étant pas assez considérables. Ce n'est qu'en déterminant l'ensemble des constantes qu'on peut arriver à en tirer des conclusions irréprochables sur la pureté d'un produit.

Sur l'analyse des lithopones,

Par M. Coppalle.

Depuis la reprise de la campagne contre la céruse, des succédanés, aux noms variés, sont lancés sur le marché, et j'ai été appelé à en examiner, ces derniers temps, un assez grand nombre.

Jusqu'ici, à part les blancs pour badigeons, s'employant directement à l'eau, l'imagination des inventeurs ne semble avoir réussi qu'à créer une grande variété de noms pour un même produit. D'une façon générale, tous ces blancs, destinés au remplacement de la céruse, sont des lithopones d'origines diverses, purs ou mélangés de quelqu'autre pigment blanc, tel que l'oxyde de zinc, le sulfate de baryte, etc. Par suite, pour tous ces composés, lorsque leur fabrication a été bien conduite, leurs qualités (pouvoir couvrant et solidité) sont en raison directe de leur richesse

en sulfure de zinc. Cependant la nature des autres constituants n'est pas sans influence ; aussi, lorsqu'une couleur de ce genre est soumise à l'examen d'un chimiste, est-il nécessaire d'en faire un essai complet.

Dès 1902, le Dr Paul Drawe, dans *Zeit. für ang. Chemie*, a indiqué une méthode de détermination des quantités respectives de sulfate de baryte, de sulfure et d'oxyde de zinc que je rappelle sommairement.

On fait une première attaque par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, qui permet de doser l'insoluble (sulfate de baryte) et le zinc total. Par une deuxième attaque avec l'acide acétique à 1 p. 100, on dissout l'oxyde de zinc seul; le résidu, traité comme précédemment. donne le zinc existant sous forme de sulfure. La différence entre les deux dosages donne le zinc existant sous la forme d'oxyde ou de carbonate.

Ainsi que l'a fait remarquer à juste titre M. Ch. Coffignier dans ses mémoires publiés en 1902 dans le *Bulletin de la Société chimique*, il est nécessaire d'opérer l'analyse sur le produit lavé, lorsque l'épuisement à l'eau laisse un résidu appréciable, ce qui est, d'ailleurs, assez rare et ne doit pas exister dans les produits bien fabriqués.

La présence d'une petite quantité d'eau de combinaison (ne partant pas à l'étuve à 100°-110°), que le même auteur a admise pour expliquer les manquants dans certaines analyses complètes, est, en effet, assez fréquente et facile à reconnaître qualitativement par chauffage des produits au rouge sombre dans un petit tube de verre fermé d'un bout ; suivant l'expression des minéralogistes, *ils donnent de l'eau dans le tube.*

Mais, dans aucune analyse, on ne semble avoir signalé que presque tous les lithopones renferment de petites quantités de baryte soluble dans les acides étendus, devant se trouver, par suite, à l'état de carbonate. Pendant l'attaque oxydante, cette baryte se trouve précipitée par l'acide sulfurique formé et est ainsi comptée sous un état qu'elle ne possédait pas dans le produit primitif. Il est facile de le vérifier en comparant les insolubles de deux attaques, l'une oxydante, et l'autre par l'acide chlorhydrique seul étendu d'eau. La précipitation directe par l'acide sulfurique de cette deuxième solution confirme, d'ailleurs, absolument l'écart de ces deux dosages. J'ai trouvé ainsi, dans de récents échantillons, des teneurs de baryte, évaluée en carbonate, de 0,84, 1,43, 1,60 p. 100.

Voici la méthode d'analyse que j'emploie :

Essai qualitatif. — Attaque par HCl à l'ébullition ; addition ulté-

rieure d'eau chaude, ce qui permet de reconnaître immédiatement la présence de H^2S et d'un insoluble ; dans la liqueur on recherche, d'une part, la baryte, de l'autre, le zinc, l'alumine, la chaux et la magnésie, qui peuvent exister comme adultérants.

Sels solubles. — 2 gr. sont épuisés par l'eau chaude, et l'on vérifie sur le résidu de l'évaporation la nature des sels dissous.

Humidité. — On détermine sur 2 gr. la perte à l'étuve.

Insoluble. — 1 gr. est oxydé par l'acide azotique à 40° Bé, d'abord à froid, puis à chaud ; après addition subséquente d'acide chlorhydrique, on concentre doucement à un volume très réduit ; on reprend par l'eau chaude ; on filtre, et l'on calcine l'insoluble, qui représente le sulfate de baryte correspondant à la baryte totale.

Dans les lithopones dont la teneur en insoluble dépasse 66 à 68 p. 100, il est nécessaire de vérifier, par un dosage de la baryte, que l'augmentation de cet insoluble n'est pas dû à un apport de kaolin.

Zinc total. — La liqueur filtrée est précipitée à ébullition par le carbonate de soude ; par calcination du précipité, on obtient l'oxyde de zinc total, mais il ne faut pas oublier d'en vérifier la pureté, les lithopones renfermant presque toujours de petites quantités de fer, d'alumine et de chaux, qu'il faut naturellement déduire, si la teneur n'en paraît pas négligeable ; dans ce cas, il est préférable et plus rapide de faire une attaque à part pour le dosage volumétrique du zinc total.

Sulfure de zinc. — La liqueur séparée par filtration de l'hydrocarbonate de zinc est rendue faiblement acide et précipitée par le chlorure de baryum ; on obtient ainsi le soufre total, dont la valeur, multipliée par 3,03, donne la proportion de sulfure de zinc.

Je préfère ce mode de détermination du sulfure à la méthode de Drawe indiqué ci-dessus, parce que, les produits soumis à l'analyse étant très fréquemment remis sous la forme de pâte broyée à l'huile, dont le dégraissage rigoureusement parfait est long et difficile, les très petites quantités d'huile restantes peuvent empêcher un contact complet de la poudre avec la solution acétique à 1/10. J'ai cependant obtenu des résultats assez concordants par ces deux méthodes.

Cette manière de déterminer le sulfure de zinc est, d'ailleurs, aussi rigoureuse que toute autre méthode, car les sulfures d'autres métaux ne peuvent exister qu'à l'état de traces.

Oxyde de zinc. — La quantité d'oxyde de zinc correspondant au sulfure ainsi obtenu est donnée par $ZnS \times 0,835$. En retran-

chant ce dernier chiffre de l'oxyde total, on a, en oxyde, le zinc se trouvant réellement sous cette forme (ou sous celle de carbonate) dans la couleur analysée.

Carbonate de baryte. — 2 gr. sont attaqués à l'ébullition par l'acide chlorhydrique étendu ; on étend d'eau chaude, et, après repos, on filtre et l'on précipite la liqueur filtrée à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Le poids du sulfate de baryte, multiplié par 0.845, donne la teneur en baryte soluble dans les acides, évaluée sous la forme de carbonate.

Sulfate de baryte. — Enfin, on retranche le poids du sulfate de l'insoluble primitif, ce qui donne la teneur réelle en sulfate de baryte (sous la réserve précédente).

Cette façon d'opérer est suffisamment rapide et fixe bien sur la composition du produit à examiner.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Valeur de la réaction de Nessler pour le dosage de l'ammoniaque dans les eaux.— M. A. BUISSON (Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 1er août 1906). — Le réactif Nessler sert, comme on le sait, à caractériser ou à doser l'ammoniaque dans les eaux ; on effectue le dosage soit par colorimétrie, soit en dosant le mercure dans le précipité qui se forme ; on attribue généralement à ce précipité la formule Hg^2AzI, H^2O (iodure de dimercurammonium hydraté).

Or, M. François a montré qu'avec des solutions suffisamment concentrées, le précipité obtenu n'a pas la même composition. De plus, il a établi que les réactions qui donnent naissance aux iodures de mercurammonium sont incomplètes.

M. Buisson a donc recherché si le précipité a bien la composition qu'on lui attribue et si la réaction est complète ou limitée. A cet effet, il a opéré sur une solution de chlorhydrate d'ammoniaque pur renfermant 0gr.006 d'ammoniaque par litre ; il a, d'autre part, préparé le réactif de Nessler conformément à la formule primitive

Iodure de potassium........	31 gr.25
Iodure mercurique..........	42 — 75
Potasse....................	150 — »
Eau distillée, q.s. pour 1 litre.	

En ajoutant à 40 litres de solution ammoniacale 800 cc. de réactif de Nessler, M. Buisson a obtenu d'abord un liquide rouge-

acajou sans précipité ; ce liquide est devenu, au bout de quinze jours, opalescent et dichroïque, mais il ne s'était pas encore formé de précipité ; il s'est produit plus tard un précipité brun floconneux, restant en suspension dans le liquide et traversant les filtres en papier. Le précipité se dépose entièrement et rapidement si l'on ajoute au liquide de petites quantités d'un sel de chaux ou de magnésie ; c'est, d'ailleurs, de cette façon qu'ont procédé les chimistes qui ont fait l'analyse du précipité en question.

En se servant d'une bougie en porcelaine plongeant dans le liquide qui tenait en suspension le précipité et communiquant, par un tube de caoutchouc faisant siphon, à un vase extérieur destiné à recueillir le filtratum, M. Buisson a constaté que le précipité brun était retenu à la surface de la bougie et que le filtratum était limpide et incolore. Après filtration complète, il a plongé la bougie dans l'eau distillée et il a réalisé ainsi le lavage du précipité. Ce précipité a été détaché sous un filet d'eau avec une brosse et recueilli sur un filtre en papier ; après dessiccation sur SO^4H^2, M. Buisson a obtenu 8 gr. 97 de précipité; ce dernier, lavé à l'éther et séché de nouveau sur SO^4H^2 jusqu'à poids constant, a perdu 14 p. 100 de son poids, et l'éther, après évaporation, abandonnait des cristaux d'iodure mercurique.

La présence de ce dernier sel ne saurait surprendre ; il suffit, en effet, de mettre 1 à 2 cc. de réactif de Nessler dans 50 cc. d'eau pour obtenir, au bout de quelques heures, un dépôt d'iodure mercurique cristallisé.

M. Buisson a analysé le précipité brun ; il a dosé le mercure et l'iode par voie sèche au moyen de la chaux sodée, et l'azote a été dosé sous forme d'ammoniaque par distillation en présence d'un excès d'iodure de potassium. Il est arrivé ainsi à la formule $Hg^9Az^4I^6$.

C'est un corps brun, amorphe, insoluble dans les dissolvants neutres, soluble dans l'iodure de potassium, qui, mis en excès, libère tout son azote sous forme d'ammoniaque, suivant l'équation

$$Hg^9Az^4I^6 + 12\,KI + 12\,H^2O = 9\,HgI^2 + 4\,AzH^3 + 12\,KOH$$

La réaction inverse explique la formation du précipité et montre la production d'une certaine quantité d'iodure de potassium.

Estimant que cet iodure de potassium pouvait exercer sur le précipité une action dissolvante, M. Buisson, après la réaction terminée, a filtré à la bougie le liquide et précipité tout l'iode qu'il contenait à l'aide de l'oxyde d'argent récemment préparé ; après un contact de quarante huit heures, il a filtré de nouveau, et il a constaté que le filtratum se colorait en jaune par le réactif de Nessler, ce qui prouvait qu'une certaine quantité d'ammoniaque avait échappé à l'action de ce réactif.

Une autre partie du premier filtratum, additionnée de soude

(exempte d'ammoniaque) et d'un excès d'iodure de potassium, a été distillée; le réactif de Nessler a décélé nettement l'ammoniaque dans le distillatum.

Afin d'évaluer la proportion d'ammoniaque, M. Buisson a distillé 10 litres de filtratum additionné de soude et d'iodure de potassium, et il a recueilli l'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique ; il a dosé par le procédé de MM. Villiers et Dumesnil le chlorhydrate d'ammoniaque formé, et il a constaté que 21 p. 100 de l'ammoniaque avaient échappé à l'action du réactif de Nessler.

M. Buisson conclut donc que la réaction produite par le réactif de Nessler n'est pas totale et qu'il s'établit un équilibre entre les divers éléments en présence ; le dosage de l'ammoniaque dans les eaux, effectué par le dosage du mercure contenu dans le précipité, est donc entaché d'inexactitude, parce que l'ammoniaque n'est pas intégralement précipitée et parce que la composition du précipité n'est pas celle qu'on lui attribue.

Quant au procédé de dosage par la colorimétrie, il est empirique, puisqu'une partie seulement de l'ammoniaque contribue à donner la coloration. Il est, en outre, vraisemblable que, en raison de la limitation de la réaction, l'intensité de la coloration varie suivant que les causes qui modifient les états d'équilibre (chaleur, dilution, etc.) agissent différemment sur la solution type et sur la solution à titrer.

Procédé commode pour la caractérisation du lait cru. — M. BRUÈRE (Société de pharmacie de Paris, séance du 7 novembre 1906). — Ce procédé est basé sur une réaction qui n'est pas nouvelle, puisque M. Bruère utilise le gaïacol et l'eau oxygénée, mais ce qu'il y a d'original dans son procédé, c'est la modification apportée par lui au mode opératoire; au lieu d'employer le gaïacol, il se sert de petites pastilles comprimées contenant un mélange de gaïacol et de sucre de lait ; il remplace l'eau oxygénée par des comprimés de perborate de soude, sel qui, au contact de l'eau, produit un dégagement d'eau oxygénée. On commence donc par introduire dans un tube à essais un comprimé de gaïacol, qu'on écrase avec un agitateur ; on ajoute le lait ; on agite ; on ajoute un comprimé de perborate de soude, et l'on agite de nouveau; le lait cru donne alors la teinte saumon caractéristique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouvelle méthode systématique d'analyse qualitative comprenant tous les éléments métalliques (*suite*) (1). — M. A. NOYES (*Chemical News* 1906, p. 179).

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1906,* p. 302 et 380.

Tableau schématique.

Résidu (SiO^2, TiO^2, Ta^2O^5, Nb^2O^5, Sb^2O^5, [Bi^2O^3], As^2O^5, SnO^2, [P^2O^5], WO^3, [MoO^3]), etc. — Dissoudre dans HFl, traiter par H^2S et filtrer (P. 31).

- Précipité ([Sb^2S^5] [MoS^3], [As^2S^5] Bi^2S^3) etc.; faire bouillir avec AzO^3H et filtrer. (P. 32).
  - Résidu MoO^3 Sb^2O^5.
  - Solution MoO^4H^2 SbO^4H^3 $Bi(AzO^3)^3$ AsO^4H (P. 51).
- Filtrat. — Ajouter SO^4H^2 et évaporer jusqu'à fumées (P. 33).
  - Solution résiduelle. — Ajouter AzH^4OH et $(AzH^4)^2S$, laisser digérer et filtrer (P. 35).
    - Précipité. — (Ta^2O^5, TiO^2, Nb^2O^5 [WoO^3] [MoO^3]) chauffer avec H^2O^2 et filtrer (P. 36).
      - Résidu (Ta^2O^5). Dissoudre dans HFl, ajouter CO^3K^2, évaporer, ajouter de l'eau et faire bouillir. (P. 37).
        - Précipité $TaFl^72K^2$, Ta^2O^5 Essai du Ta.
      - Solution. — Coloration orange. Essai du Ti. — Evaporer avec SO^4H^2. A une partie ajouter HCl, baguette de zinc et $HgCl^2$. Aucun précipité — Nb, absent; précipité — Nb, W ou Mo en présence. S'il y a un précipité, au reste de la solution ajouter AzH^4OH, filtrer, fondre le précipité avec Na^2CO^3 et S et ajouter de l'eau. (P. 38).
        - Résidu (TiO^2, Nb^2O^5) — Dissoudre dans HFl; évaporer avec SO^4H^2, diluer et traiter par baguette de Zn, ajouter $HgCl^2$ (P. 38).
          - Précipité HgCl Essai de Nb.
        - Solution. — [Na^2WS^4] [Na^2MoS^4].
    - Filtrat. $(AzH^4)^2SnS^3$ $(AzH^4)^3SbS^4$ $(AzH^4)^2WS^4$ $(AzH^4)^2MoS^4$ $(AzH^4)^3AsS^4$
    - (Solution [Na^2WS^4] [Na^2MoS^4] et Filtrat) Réunir, acidifier avec SO^4H^2, agiter et filtrer. (P. 39).
      - Précipité. — (SnS^2, [WS^3], MoS^3, As^2S^5, Sb^2S^5). — Calciner dans un courant de gaz H^2S (P. 41).
        - Sublimé As^2S^3
        - Résidu. — (SnS, Sb^2S^3, WS^2, MoS^2), faire bouillir avec HCl concentré et filtrer. (P. 41).
          - Solution. — ($SnCl^2$, $SbCl^3$). Ajouter $HgCl^2$. (P. 42).
            - Précipité. — HgCl. Essai de Sn.
          - Résidu. — (WS^2, MoS^2). — Chauffer avec AzO^3H et SO^4H^2. (P. 43).
            - Solution (MoO^4H^2). — Ajouter Zn et KSCAz (P. 45). Essai de Mo.
            - Résidu (WO^4H^2) Essai de W.
      - Filtrat. (WoO^4H^2). — Evaporer, calciner, fondre avec Na^2CO^3, ajouter AzO^3H et faire bouillir. (P. 40).
        - Précipité (WO^4H^2) Essai de W.
      - (Résidu WO^4H^2 et Précipité WO^4H^2) Ajouter HCl et Zn (P. 44). Essai confirmatif de W.
  - Distillat. $SiFl^4$

Discussion générale. — 1. Le résidu insoluble dans AzO^3H dilué contient tout l'étain, le tungstène, le tantale et le niobium, presque tout l'antimoine et le titane, même lorsque ces derniers n'existent qu'en petites quantités, beaucoup de molybdène et de germanium, lorsque ces produits sont en grande proportion, et une plus ou moins grande proportion de quelques autres éléments, comme le phosphore, le vanadium, l'arsenic, le bismuth, le sélénium, le tellure, le cuivre, le fer, le zirconium, lesquels sont entraînés avec les premiers éléments nommés (voir P. 5, N. 1, 3, 4, 5).

2. Les éléments de ce groupe se trouvent en solution dans l'acide fluorhydrique, leurs oxydes ayant été traités avec ce dissolvant (P. 5), pour enlever la silice et les séparer d'une portion non décomposée de la substance primitive. Les essais ont montré que les éléments réguliers de ce groupe, excepté l'antimoine et le molybdène, ne sont pas précipités par H^2S de cette solution, tandis que quelques éléments étrangers, comme le bismuth, le cuivre, le sélénium et le tellure sont complètement précipités par ce réactif. Une grande partie de l'arsenic, de l'antimoine et du molybdène est aussi éliminée par cette méthode, et ceux-ci peuvent être ajoutés à la solution principale dans AzO^3H pour faire ultérieurement l'essai de ces composés d'après leurs réactions caractéristiques.

3. La solution est évaporée avec SO^4H^2, afin d'enlever HFl et de décomposer l'acide hydrofluosilicique. SO^4H^2 est employé de préférence à HCl ou AzO^3H, car cet acide maintient en solution, même après dilution, des quantités modérées de tous les éléments de ce groupe, à l'exception du tungstène. Des expériences faites dans le but de rechercher le tungstène ont permis de constater que 2 milligr. de ce corps peuvent encore être décelés, mais cependant, s'il existe du titane, une plus grande proportion de tungstène peut rester en solution et n'être plus décelée par ce procédé.

4. Pour caractériser les différents composés de ce groupe, l'auteur a fait fondre les différents oxydes avec le mélange de carbonate de soude et de soufre, puis il a traité par l'eau la masse fondue ; dans ces conditions, le titane, le niobium et le tantale restent insolubles, tandis que l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le tungstène et le molybdène passent en solution. Cette méthode est en principe très souvent employée pour faire la séparation de l'étain et du tungstène d'avec le titane.

Des expériences, faites dans le but de vérifier si cette méthode de séparation du tungstène et du titane est rigoureuse, ont été faites par l'auteur, qui a reconnu que 5 milligr. de tungstène sont entraînés par l'hydroxyde de titane et qu'on ne peut plus les retrouver dans la solution aqueuse de sulfure alcalin ; mais une plus grande quantité de tungstène peut être retrouvée par cette

méthode, et il n'a pas été trouvé de meilleur méthode de recherche ; celle de Defacqz elle-même, qui consiste à fondre les deux oxydes avec un mélange de nitrate et de carbonate de potasse, ne donne pas de résultats bien satisfaisants.

5. La séparation quantitative par la voie humide des trois éléments, titane, niobium et tantale est encore un problème non résolu, et la recherche qualitative de petites quantités de niobium et de tantale, en présence de grandes quantités de titane, présente de si nombreuses difficultés que l'auteur l'a abandonnée.

La méthode de séparation du tantale d'avec le niobium, basée sur les différentes solubilités du fluorure double de tantale et de potassium et du fluorure double de niobium et de potassium est la seule qui donne des résultats satisfaisants, mais cette méthode, appliquée en présence du titane, ne permet pas de séparer ce composé des deux premiers, en raison de la solubilité intermédiaire du fluorure double de titane et de potassium. Il en est de même de la méthode qui consiste à traiter les trois oxydes par le bisulfate de potassium et à reprendre ensuite la masse fondue par l'eau froide ; en présence de beaucoup de titane, une partie très importante des deux autres éléments passe en solution.

6. L'auteur a constaté qu'une solution acide d'eau oxygénée dissout rapidement de grandes quantités d'oxydes de titane et de niobium précipités ; quant à l'hydrate d'oxyde de tantale, présent en petites ou en grandes proportions, il est en grande partie insoluble dans ce réactif. On pourra donc rechercher dans le résidu le tantale en le transformant en fluorure double.

7. Aucune méthode pratique de séparation du titane d'avec le niobium n'a pu être trouvée. L'eau oxygénée en solution acide dissout bien l'oxyde de titane hydraté, et peu l'oxyde de niobium hydraté lorsqu'il est seul, mais, lorsque les deux oxydes se trouvent ensemble, ils passent tous deux en solution.

8. La séparation des trois oxydes étant impossible, l'auteur a cherché à caractériser ceux-ci par des réactions colorées. En présence du titane, la solution d'eau oxygénée se colore en jaune, le niobium et le tantale ne donnent pas de coloration. D'un autre côté, la solution acide des oxydes, traitée par le zinc, donne des oxydes inférieurs qui présentent des caractères assez distinctifs. L'oxyde inférieur de titane ne réduit que très peu le bichlorure de mercure, tandis que l'oxyde inférieur de niobium donne instantanément du calomel. Les oxydes inférieurs de tungstène et de molybdène donnent aussi la même réaction que le niobium, mais, comme ces deux éléments peuvent être éliminés par une fusion avec le mélange de carbonate de soude et de soufre, cette source d'erreur peut être facilement évitée. Il est probable que cette propriété de l'oxyde inférieur de niobium de réduire très rapidement le chlorure mercurique pourra servir à déterminer la quan-

tité de niobium en présence du tantale et du titane par pesée du précipité de calomel formé.

9. Il est difficile d'isoler le tungstène de la solution de sulfure alcalin ; si l'on acidifie celle-ci, et si le tungstène se trouve en petites quantités, il ne se précipite pas ; il doit rester en solution probablement sous forme colloïdale. En ajoutant à la solution acidifiée du chlorure ferrique, il se précipite, par l'agitation, une partie du tungstène, mais, pour de très petites proportions de ce composé, cette addition de sel ferrique n'est pas à recommander ; il vaut mieux alors évaporer à siccité la solution filtrée, calciner le résidu et le fondre avec du carbonate de soude, puis, après traitement par l'eau, précipiter le tungstène par un acide.

10. Les sulfures précipités peuvent être constitués par l'étain, l'antimoine, le tungstène, le molybdène, l'arsenic et le vanadium. Il a été reconnu que la séparation des deux premiers corps d'avec les suivants, en chauffant le mélange avec HCl concentré, était très imparfait, malgré l'insolubilité des sulfures de tungstène, de vanadium et d'arsenic, car, lorsque le tungstène se trouve en présence de beaucoup d'étain, une grande partie du premier entre en solution. Le procédé qui paraît le plus convenable, pour séparer l'étain du tungstène, consiste à chauffer le mélange des sulfures dans un courant d'H^2S et à traiter ensuite le résidu par HCl concentré ; ce dernier procédé a, de plus, l'avantage de volatiliser tout l'arsenic qui pourrait être présent.

11. Enfin, il reste à étudier la séparation du tungstène d'avec le molybdène. Lorsque ce dernier élément est absent ou qu'il n'existe qu'en une proportion très faible, l'acide tungstique seul se sépare sous forme d'une poudre jaune, si l'on traite le sulfure par AzO^3H après avoir préalablement éliminé l'étain et l'antimoine par HCl ; mais, s'il existe beaucoup de molybdène, une quantité relativement importante de tungstène reste en solution, tandis que, si l'on évapore à siccité, le molybdène s'insolubilise aussi et ne peut plus être redissous qu'avec de grandes difficultés. La méthode de séparation de ces deux corps est celle de Ruegenberg et Smith, modifiée par Hommel, laquelle consiste à évaporer la solution sulfurique jusqu'à apparition de fumées, à recommencer encore une fois le traitement par SO^4H^2, puis à diluer avec l'eau ; le tungstène se précipite, tandis que le molybdène reste en solution.

Procédés et notes. — *Procédé 31.* — Le résidu insoluble dans AzO^3H est traité par une solution de HFl (P. 6) ; on dilue celle-ci d'une demi-fois son volume d'eau, puis on y fait passer un courant d'H^2S au moyen d'un tube de platine ou de plomb [si la solution se colore en noir, sans cependant montrer de précipité, on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 (D =1.84)] ; le courant gazeux est maintenu jusqu'à saturation complète de la solution, on filtre sur un

entonnoir en platine, et le filtratum est recueilli dans une capsule de même métal. Le filtratum est chauffé jusqu'à l'ébullition, puis on y fait passer un courant d'H^2S pendant 5 minutes ; s'il se forme un précipité, on continue le passage du gaz pendant 20 minutes, puis on filtre et on lave le précipité. (Précipité, P. 32 ; filtratum, P. 33).

Notes. — 1. Le défaut de précipité à froid ou à chaud prouve l'absence de l'antimoine, de l'arsenic et du molybdène. Un précipité orangé à froid indique l'antimoine ; un précipité jaune formé à chaud indique l'arsenic ; un précipité brun séparé à chaud indique le molybdène.

2. D'une solution fluorhydrique, l'arsenic, l'antimoine et le molybdène se trouvent en grande partie précipités, mais la précipitation est complète pour le bismuth, le cuivre, le sélénium et le tellure. L'étain et le tungstène ne sont pas précipités, même lorsqu'ils se trouvent dans la proportion de 500 milligr. De petites quantités de plomb (moins de 6 milligr.) ne sont pas davantage précipitées.

3. La solution fluorhydrique doit être diluée de façon à ne plus contenir que 6 p. 100 environ d'HFl ; dans ces conditions, 1 milligr. d'antimoine peut être précipité. SO^4H^2 est ajouté pour permettre la séparation du molybdène, qui reste sous une forme colloïdale en donnant un liquide noir. Enfin, la solution est portée à l'ébullition pour permettre la précipitation de petites quantités d'arsenic.

Procédé 32. — Le précipité obtenu par H^2S (P. 31) est chauffé avec 5 à 10cc. d'AzO^3H (D = 1.20), jusqu'à ce que les sulfures soient entièrement décomposés ; on ajoute même, si cela est nécessaire, AzO^3H plus concentré (D = 1.42) ; on évapore la solution à siccité ; on ajoute AzO^3H (D = 1.05) ; on chauffe et l'on filtre. (Filtratum, P. 51 est réuni avec la solution principale P. 5 ; le résidu est rejeté).

Note. — 1. Le précipité de sulfure est traité par AzO^3H, et la solution obtenue est évaporée dans le but de rendre insolubles l'antimoine et le molybdène.

Procédé 33.— Faire bouillir le filtratum qui provient de la précipitation par H^2S (P. 31), jusqu'à ce que tout H^2S soit chassé, puis ajouter 1 cc. d'AzO^3H (D = 1.42) et évaporer à siccité dans une capsule de platine ; s'il existe un résidu, le redissoudre dans HFl, et ajouter 2 à 3 cc. de SO^4H^2 (D = 1.84) ; chauffer jusqu'à apparition de fumées blanches ; refroidir la solution et ajouter 5 cc. d'eau (solution P. 34, résidu P 35).

Notes.— 1. Un résidu jaune ou verdâtre prouve la présence du tungstène ; une coloration bleuâtre sur les parois de la capsule indique le molybdène.

2. L'évaporation avec SO^4H^2 a pour but de chasser le fluor et

de prévenir la précipitation complète des hydroxydes de tantale, de niobium et de titane.

3. Des quantités modérées de tous les éléments peuvent être maintenues en solution à froid dans SO^4H^2 dilué, à l'exception du tungstène. Celui-ci, en quantité de 2 ou 4 milligr., se sépare par dilution sous la forme d'un précipité blanc gélatineux, mais en plus grande proportion le précipité est jaune-verdâtre. Le niobium et le tantale, lorsqu'ils sont présents en grande quantité, peuvent aussi être précipités, surtout à chaud.

(*A suivre*).

Analyses d'asa fœtida. — M. R. W. MOORE (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 239). — La moyenne de résine dans 144 échantillons a été de 31,45 p. 100 ; maximum 65,15 p. 100 ; minimum 9,35 p. 100. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pratique des falsifications et altérations des substances alimentaires, par P. BRETEAU, aide-major de l'armée. 1 vol. de 386 pages, avec 8 planches coloriées et 143 figures (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 7 fr. — Dans la préface qu'il a écrite pour ce volume, M. Cazeneuve s'exprime ainsi :

« M. P. Breteau, en écrivant ce livre précis et clair, a eu l'intention de publier un memento pour le chimiste déjà initié et ensuite un guide pour l'élève qui aborde le laboratoire, ainsi que pour le candidat qui subit ses examens ».

L'auteur s'est efforcé, avant tout, de faire un choix, dans son exposé, des méthodes consacrées par l'expérience. Il a évité celles qui sont douteuses au point de vue de l'exactitude et de la précision. Il s'est gardé de dresser une échelle inutile de tous les procédés publiés, voulant éviter ce mode d'érudition facile qui consiste à faire une compilation indigeste, même des procédés controuvés et reconnus mauvais.

M. P. Breteau, appelé, par ses fonctions de pharmacien militaire, à contrôler les denrées et boissons fournies à l'armée, avait toute qualité pour entreprendre ce travail de sélection et de bon sens.

Cet ouvrage parait au moment où la nouvelle loi sur les fraudes entre en vigueur, où les règlements d'administration publique publiés vont nécessiter le fonctionnement de services de contrôle importants.

Les sucres, le café, le thé, le chocolat, par A.-L. GIRARD, directeur de l'Ecole pratique de commerce de Narbonne. 1 vol. de 96 pages, avec 19 figures (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 1 f. 50. — Voici un aperçu des matières traitées

dans ce volume : I. — Les *sucres* ; glucoses ou glycoses, hexane, pentol-al, dextrose ou sucre de raisin ou sucre d'amidon et de fécule, lévulose ou hexane pentol-one, galactose, mannitose, saccharose, sucre de betterave ; état naturel, extraction, falsifications, dosage ; sucre de canne, culture, extraction, défécation, raffinage, variétés commerciales, production, exportation, falsifications, dosage, régime ; sucre de lait, mannitides, inosite, quercite, saccharine. — II. Le *café* ; culture, constitution chimique, torréfaction, préparation, variétés, altérations, falsifications, succédanés, caféine. — III. Le *thé* ; cueillette et préparation, thé noir, thé vert, falsifications. — IV. Le cacao, récolte et préparation, production et consommation, altérations, falsifications, théobromine. — V. Le *chocolat* ; fabrication, altérations, falsifications, production et consommation.

Tableau des droits de douane par 100 kilos sur les sucres, mélasses, sirops, fruits confits, cafés, thés, cacaos et chocolats.

Traité des urines (Analyse des urines considérée comme un des éléments de diagnostic), par le Dr E. Gérard, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, 2e édition. Un vol. de 550 pages, avec 41 fig. et une planche en couleurs (Vigot frères éditeurs, 23, place de l'École de médecine, Paris). Prix : 8 fr. — L'auteur a voulu faire une œuvre pratique en publiant un livre d'urologie indispensable à la fois aux médecins, aux pharmaciens et aux chimistes.

Il a tenu à présenter sous une forme simple et concise la technique analytique des urines, et il s'est attaché à montrer l'importance de l'examen urologique comme moyen d'investigation clinique pour l'établissement d'un diagnostic.

En s'appliquant à montrer les relations qui existent entre les états morbides et les variations de composition des urines, l'auteur a rendu facile pour les médecins l'interprétation des résultats de l'analyse.

Les chimistes et les pharmaciens, de leur côté, y trouveront les méthodes d'analyse les plus récentes et ils y puiseront les notions indispensables pour éclairer le médecin sur la caractéristique clinique des urines examinées. M. Gérard a eu le soin, en effet, de réserver à l'urologie clinique des diverses maladies une partie de son traité, dans laquelle il fait ressortir les anomalies de composition des urines dans chaque affection considérée et qui a été considérablement augmentée.

De nombreux chapitres ont été ajoutés, tels que la *cryoscopie urinaire*, *la bactériologie urinaire*, *l'examen des fonctions rénales par les éliminations provoquées*, etc.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1907 (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 1 fr. 50. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de science. Cette année, nous signalons tout spécialement les notices de M. A. Bouquet de la Grye : Diamètre de Vénus, et de M. H. Deslandres : Histoire des idées et des recherches sur le soleil. Révélation récente de l'atmosphère entière de l'astre.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Poids atomiques pour 1907. — La Commission internationale, composée de MM. Clarke, Moissan, Thorpe et Ostwald, a examiné les travaux portant sur le poids atomique de plusieurs corps, et elle a adopté, pour l'azote, 14,01 (au lieu de 14,04) ; pour le bismuth, 208 (au lieu de 208,5) ; pour le tantale, 181 (au lieu de 183) ; pour le therbium, 159 (au lieu de 160). L'europium a été ajouté à la table ; le dysprosium sera ajouté lorsqu'on sera parvenu à déterminer son poids atomique. Le poids atomique du chlore est trop bas, mais il dépend de celui de l'argent, dont la modification n'est pas encore décidée.

Voici la table adoptée pour 1907 (O = 16) :

Aluminium ...	Al....	27,1	Néodyme......	Nd ...	143,6
Antimoine.....	Sb....	120,2	Néon	Ne....	20,
Argent........	Ag....	107,93	Nickel........	Ni....	58,7
Argon	A.....	39,9	Niobium	Nb ...	94,
Arsenic.......	As....	75,	Or............	Au ...	197,2
Azote.........	N.....	14,01	Osmium.......	Os....	191,
Baryum.......	Ba....	137,4	Oxygène	O.....	16,
Beryllium.....	Be....	9,1	Palladium.....	Pd ...	106,5
Bismuth	Bi	208,	Phosphore......	P.....	31,
Bore..........	B.....	11,	Platine	Pt....	194,8
Brome	Br....	79,96	Plomb	Pb....	206,9
Cadmium	Cd....	112,4	Potassium	K.....	39,15
Calcium	Ca	40,1	Praséodyme...	Pr	140,5
Carbone.......	C.....	12,	Radium	Ra	225,
Cérium	Ce....	140,25	Rhodium......	Rh ...	103,
Césium........	Cs....	132,9	Rubidium	Rb....	85,5
Chlore	Cl	35,45	Ruthénium....	Ru....	101,7
Chrome.......	Cr....	52,1	Samarium	Sa....	150,3
Cobalt	Co	59,	Scandium	Sc....	44,1
Cuivre	Cu....	63,6	Sélénium......	Se....	79,2
Erbium	Er....	166,	Silicium.......	Si	28,4
Europium	Eu....	152,	Sodium	Na	23,05
Etain	Sn....	119,	Soufre	S.....	32,06
Fer...........	Fe....	55,9	Strontium.....	Sr....	87,6
Fluor	F.....	19,	Tantale	Ta	181,
Gadolinium ...	Gd....	156,	Tellure........	Te....	127,6
Gallium.......	Ga....	70,	Thallium......	Tl	204,1
Germanium ...	Ge	72,5	Therbium	Tb	159,2
Hélium	He....	4.	Thorium	Th....	232,5
Hydrogène	H.....	1,008	Thulium	Tu	171,
Indium........	In	115,	Titane	Ti	48,1
Iode..........	I	126,97	Tungstène......	W.....	184,
Iridium	Ir	193,	Uranium........	U.....	238,5
Krypton	Kr	81,8	Vanadium	V.....	51,2
Lanthane......	La.....	138,9	Xénon..........	X.....	128,
Lithium.......	Li	7,03	Ytterbium.....	Yb....	173,
Magnésium	Mg ...	24,36	Yttrium.......	Y......	89,
Manganèse	Mn ...	55,	Zinc..........	Zn....	65,4
Mercure........	Hg....	200,	Zircone	Zr	90,6
Molybdène	Mo....	96,			

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des vins. — Le ministre de l'agriculture, le ministre du commerce et de l'industrie,

Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles, et notamment l'article 11 de ladite loi;

Vu le règlement d'administration publique en date du 31 juillet 1906, rendu pour l'application de la loi;

Vu notamment l'article 12 dudit décret établissant que, pour l'examen des échantillons, les laboratoires admis à procéder aux analyses ne peuvent employer que les méthodes indiquées par la Commission technique permanente;

Vu l'avis de la Commission technique permanente;

Sur le rapport du chef du service de la répression des fraudes,

Arrêtent :

Article unique. — Les laboratoires admis à procéder à l'examen des échantillons prélevés ne pourront employer, pour l'analyse des vins ordinaires, que les méthodes décrites ci-après :

ANALYSE DES VINS ORDINAIRES

EXAMEN PRÉALABLE. — DÉGUSTATION. — EXAMEN MICROSCOPIQUE.

Dégustation. — La dégustation doit être faite sur le vin aussitôt après le débouchage de la bouteille : elle donne des indications utiles sur la nature du vin et celle des altérations qu'il a pu subir.

Examen microscopique. — Après avoir noté l'aspect du vin, sa couleur, son état de limpidité, l'aspect du dépôt s'il y en a un, on examine au microscope le vin et le dépôt obtenu par centrifugation ou après douze heures de repos. On note en particulier la présence des levures, des bactéries de l'acescence, de la tourne, etc., etc.

ANALYSE CHIMIQUE.

Alcool. — Dosage par distillation. — Dans une fiole jaugée on mesure 200 centimètres cubes de vin à une température aussi voisine que possible de 15 degrés. On verse le vin dans le ballon d'un appareil distillatoire relié à un réfrigérant; on neutralise par addition d'une petite quantité de soude, si c'est nécessaire; on ajoute un peu de poudre de pierre ponce, puis on distille. La réfrigération doit être suffisante pour que le liquide condensé s'écoule à une température aussi voisine que possible de 15 degrés.

A l'extrémité du tube du réfrigérant, on adapte, au moyen d'un tube de caoutchouc, un tube de verre qui plonge jusqu'au centre d'un ballon jaugé de 200 centimètres cubes, destiné à recueillir le distillatum. On arrête la distillation quand on a recueilli les deux tiers environ du contenu du ballon. On amène le ballon et son contenu à une température aussi voisine que possible de 15 degrés; on complète le volume à 200 centimètres cubes et, après agitation, on prend la température et le degré alcoolique avec un alcoomètre soigneusement vérifié; on fait la correction.

Extrait dans le vide. — Dans une capsule cylindrique de verre

à fond bien plat et à bords rodés, mesurant 70 millimètres de diamètre sur 25 millimètres de hauteur, on fait couler, au moyen d'une pipette à deux traits, 5 centimètres cubes de vin. On place la ou les capsules dans un cloche à vide, dans une position bien horizontale. Dans la cloche, on met un vase cylindrique à fond plat ayant une surface au moins double de celle de la ou des capsules et dans laquelle on met de l'acide sulfurique à 66 degrés Baumé sur une hauteur de 6 à 7 millimètres. On fait le vide dans la cloche, et l'on abandonne le tout pendant quatre jours à une température voisine de 15 degrés. On pèse alors l'extrait, après avoir recouvert la capsule d'une plaque de verre tarée. On déduit du poids trouvé le poids d'extrait par litre de vin.

Sucre réducteur. — 100 centimètres cubes de vin, placés dans un ballon jaugé de 100 à 110 centimètres cubes, sont saturés au moyen de bicarbonate de soude en poudre, puis additionnés d'un peu de solution de sous-acétate de plomb à 10 p. 100, en évitant d'ajouter un excès de ce réactif. On amène à 110 centimètres cubes; on agite et l'on filtre ; on ajoute dans le liquide filtré un peu de bicarbonate de soude; on agite et l'on filtre. Si le liquide ainsi obtenu n'était pas suffisamment décoloré, on ajouterait une pincée de noir décolorant pour achever la décoloration. On agite; on laisse en contact pendant un quart d'heure environ, puis on filtre.

Pour faire le dosage, on emploie 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling (correspondant à 25 centigrammes de glucose). Si le volume de vin décoloré nécessaire pour obtenir la réduction est inférieur à 5 centimètres cubes, on étend le liquide d'une quantité connue et de manière qu'il faille en employer entre 5 à 10 centimètres cubes.

On calcule en glucose le pouvoir réducteur observé, qu'on ramène par le calcul à 1 litre de vin.

Essai polarimétrique. — On examine au polarimètre, dans un tube de 20 centimètres, le liquide décoloré, avant son utilisation pour le dosage du sucre. Le résultat est exprimé en degrés polarimétriques et fractions centésimales de degré.

Saccharose et dextrine. — Si le vin présente un pouvoir rotatoire droit notable, il y a lieu de rechercher le saccharose et la dextrine. Dans ce but, on mesure, dans un ballon jaugé de 100 à 110 centimètres cubes, 100 centimètres cubes de vin ; on ajoute 2 centimètres cubes et demi d'acide chlorhydrique à 10 p. 100 ; on agite et l'on plonge le mélange dans un bain-marie bouillant pendant cinq minutes. On laisse refroidir, et l'on effectue un nouveau dosage au moyen de la liqueur de Fehling, en opérant comme ci-dessus. La différence entre ce dosage et le précédent, multipliée par 0,95, donne le saccharose. Si l'on n'a pas trouvé de saccharose, on examine au polarimètre ; on conclura à la présence probable de dextrine si le pouvoir rotatoire dextrogyre n'a pas sensiblement diminué.

Acidité totale. — On peut employer l'un des trois procédés suivants :

1° On mesure 5 centimètres cubes de vin au moyen d'une pipette à deux traits ; on les place dans un vase de verre à fond plat de 7 centimètres de diamètre ; on amène à 80 degrés environ, en plaçant pendant un instant sur le bain-marie, de manière à chasser CO^2 ; on laisse refroidir et l'on ajoute cinq gouttes de solution alcoolique de phénol-

phtaléine à 1 p. 100, puis on verse de la soude $\frac{N}{20}$ à l'aide d'une burette. On a soin de placer le vase de verre au-dessus d'une feuille de papier blanc et à une distance de quelques centimètres. En se plaçant en face de la lumière, on saisit ainsi très facilement les variations de la couleur du liquide. On verse la soude goutte à goutte et en agitant. On observe le virage de la couleur du vin, qui se produit avant la saturation complète. Lorsque celle-ci est terminée, la dernière goutte de soude que l'on ajoute donne une coloration rose, qui ne disparait pas par l'agitation du liquide.

Soit n le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline employés: $n \times 0.49$ donne l'acidité totale exprimée en SO^4H^2 par litre;

2° On se sert, comme indicateur, de papier sensible de tournesol, en procédant par essais à la touche;

3° Au lieu de liqueur titrée de soude, on emploie l'eau de chaux titrée, sans ajouter d'indicateur; la neutralisation est indiquée par l'apparition d'un trouble et de flocons foncés qui se rassemblent très vite.

Acidité fixe. — On utilise l'extrait dans le vide. On ajoute à celui-ci 5 centimètres cubes d'eau environ; on porte le vase à une douce chaleur, et, quand la dissolution de l'extrait est entièrement obtenue, on effectue le titrage comme ci-dessus.

Acidité volatile. — En soustrayant l'acidité fixe de l'acidité totale, on obtient l'acidité volatile.

Acidité volatile libre et combinée. — Quand le vin renferme une grande quantité de cendres et que celles-ci sont riches en carbonates alcalins, on peut soupçonner que le vin a été partiellement saturé par une substance alcaline. On n'obtient pas alors, dans l'essai précédent, la totalité des acides volatils. On effectue, dans ce cas, une autre opération, dans laquelle on met en liberté ces acides volatils par un excès d'acide tartrique.

5 centimètres cubes de vin, placés dans un vase de verre de 7 centimètres de diamètre et de 25 millimètres de hauteur, sont additionnés de 5 centimètres cubes de solution $\frac{N}{10}$ d'acide tartrique dans l'alcool à 20°. On opère ensuite comme on le fait pour la détermination de l'extrait dans le vide. Sur le résidu, on verse 5 centimètres cubes de solution de soude $\frac{N}{10}$ (ou, si le titre des solutions n'est pas absolument exact, on emploie le volume de soude nécessaire pour neutraliser exactement les 5 centimètres cubes de solution tartrique employés); on opère la dissolution du résidu, et l'on titre comme précédemment. L'acidité ainsi obtenue, défalquée de l'acidité totale, donne l'acidité correspondant aux acides volatils totaux (libres et combinés).

En opérant ainsi sur des vins normaux, on obtient, pour les acides volatils totaux un chiffre un peu plus élevé que pour les acides volatils directs (0.1 à 0.3 en plus); mais la différence entre les deux chiffres est plus considérable dans les vins qui ont été partiellement saturés ou dépiqués.

Acide tartrique total. — Au moyen d'une pipette à deux traits,

on mesure 20 centimètres cubes de vin, qu'on place dans une fiole conique à fond plat de 250 centimètres cubes; on ajoute 1 centimètre cube d'une solution de bromure de potassium à 10 p. 100 et 40 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'éther à 65° et d'alcool à 90° ; on bouche la fiole ; on agite et on laisse la fiole au repos pendant trois jours à la température ordinaire. Au bout de ce temps, on décante le liquide sur un petit filtre sans plis; on lave la fiole et le filtre avec une petite quantité de mélange éthéro-alcoolique, puis on introduit le filtre dans la fiole ; on ajoute environ 40 centimètres cubes d'eau tiède pour redissoudre le précipité de tartre qui est resté, pour la plus grande partie, adhérent aux parois de la fiole conique. On maintient pendant quelques instants à une douce chaleur, puis, quand la dissolution est opérée entièrement, on ajoute 1 centimètre cube d'une solution alcoolique de phénol-phtaléine à 1 p. 100, et l'on titre l'acidité au moyen d'une solution N/20 de soude caustique. Soit n le nombre de centimètres cubes de cette solution nécessaire pour obtenir la saturation :

$$(n \times 0.47) + 0{,}2$$

donnera la teneur en tartre correspondant à l'acide tartrique total par litre de vin.

Figured

Potasse. — On opère comme ci-dessus, mais, au lieu d'ajouter une solution de bromure de potassium, on ajoute 1 centimètre cube d'une solution à 10 p. 100 d'acide tartrique dans l'eau alcoolisée à 20°. Le lavage doit être fait plus soigneusement que dans l'essai précédent. Pour éliminer les dernières traces d'acide tartrique libre qui pourraient être restées sur le filtre, on verse goutte à goutte sur les bords de celui-ci de l'alcool à 95°.

Le titrage s'opère comme le précédent ; le calcul est identique et donne la teneur en tartre correspondant à la potasse totale.

Cendres. — Dans une capsule de platine à fond plat et de 7 centimètres de diamètre, on évapore 25 ou 50 centimètres cubes de vin. On chauffe le résidu à une température modérée pendant une demi-heure environ, sur une plaque de terre réfractaire. L'extrait est ainsi carbonisé entièrement et n'émet plus de vapeurs. On place alors la capsule dans le moufle, qui ne doit être porté qu'au rouge naissant ; quand l'incinération est complète, on laisse refroidir la capsule dans un exsiccateur, et l'on pèse rapidement. Si l'incinération ne s'effectue pas facilement, on laisse refroidir la capsule ; on humecte les cendres encore charbonneuses avec quelques centimètres cubes d'eau ; on dessèche, et l'on chauffe à nouveau au rouge naissant. On répète au besoin cette opération jusqu'à disparition de tout résidu charbonneux.

Sulfate de potasse. — *Essai approximatif.* — On prépare une solution renfermant par litre 2gr.804 de chlorure de baryum cristallisé (correspondant à 2 gr. de SO^4K^2) et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Dans trois tubes à essai, on place 10 centimètres cubes de vin, et l'on ajoute dans le premier 5 centimètres cubes de liqueur barytique, dans le deuxième 7 cc. 5, et dans le troisième, 10 centimètres cubes. On agite ; on chauffe, puis on filtre.

Le filtrat limpide est divisé en deux tubes à essai. Dans le premier,

on ajoute 1 centimètre cube de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 et dans le second 1 centimètre cube d'acide sulfurique au dixième. On agite, et l'on examine les deux tubes côte à côte ; si l'essai fait avec 5 centimètres cubes de solution titrée de chlorure de baryum donne un trouble par SO^4H^2, c'est que le vin renferme moins de 1 gramme de sulfate de potasse par litre. On examine alors l'essai fait avec 7cc.5 de liqueur barytique. Si SO^4H^2 donne un trouble, la quantité de sulfate de potasse est comprise entre 1 gramme et 1 gr.50. Si, au contraire, c'est $BaCl^2$ qui donne le trouble, c'est que le vin contient plus de 1 gr.50 de sulfate de potasse par litre, et l'on fait alors l'essai du troisième tube, ce qui montre si la quantité de sulfate de potasse est comprise entre 1 gr.50 et 2 grammes, ou supérieure à 2 grammes.

Dosage. — 50 centimètres cubes de vin, additionnés de 1 centimètre cube d'HCl, sont portés à l'ébullition ; on ajoute alors 2 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 ; on fait bouillir pendant quelques instants, puis on laisse déposer à chaud pendant quatre à cinq heures. On recueille ensuite le sulfate de baryte, qu'on calcine et qu'on pèse en observant les prescriptions classiques.

Le poids obtenu $\times$ 14.94 donne K^2SO^4 par litre. Le résultat sera indiqué sous la forme : sulfates exprimés en SO^4K^2.

Chlorures (méthode Denigès). *Vins rouges.* — On chauffe dans une capsule de porcelaine 50 centimètres cubes de vin jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient pendant deux ou trois minutes ; cela fait, on enlève le feu, et l'on ajoute 2 centimètres cubes d'acide azotique pur ; on agite. Le liquide devient d'abord rouge très vif, puis jaunit en laissant déposer des flocons colorés. Si ce résultat n'est pas atteint au bout d'une minute, on chauffe à nouveau, et l'on ajoute encore 1 centimètre cube d'acide. Dès qu'on l'a obtenu, on ajoute 20 centimètres cubes d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$; on laisse refroidir ; on verse dans une fiole jaugée de 200 centimètres cubes, et l'on complète 200 centimètres cubes avec de l'eau : on mélange le liquide ; on filtre et l'on rejette les premières portions du filtrat, jusqu'à ce que celui-ci soit parfaitement limpide. On recueille 100 centimètres cubes de liquide filtré, qu'on place dans un ballon de verre ; on y ajoute 15 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 gouttes de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100, qui doivent produire un trouble si la proportion de solution argentique ajoutée au début était suffisante ; ensuite on verse 10 centimètres cubes de solution de cyanure de potassium d'un titre tel qu'elle corresponde volume à volume dans le dosage ultérieur avec le nitrate d'argent $\frac{N}{10}$, qui rend à nouveau la solution limpide. On verse enfin de la solution de nitrate d'argent $\frac{N}{10}$, placée dans une burette, jusqu'à ce que le liquide devienne louche et comme fluorescent.

Soit n le nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent qu'on a dû employer :

$$n \times 0{,}234 = \text{NaCl par litre.}$$

Vins blancs. — On évapore 50 centimètres cubes de vin à moitié ;

on ajoute alors l'acide azotique, puis, très rapidement après, l'azotate d'argent ; on laisse refroidir lentement ; on complète le volume à 200 centimètres cubes, et l'on continue comme ci-dessus.

Acide citrique (Procédé Denigès). — On additionne 10 centimètres cubes de vin de 1 gramme environ de bioxyde de plomb ; on agite, puis on ajoute 2 centimètres cubes d'une solution de sulfate de mercure (1) ; on agite de nouveau, et l'on filtre. On place dans un tube à essai 5 à 6 centimètres cubes de liqueur filtrée ; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute une goutte de permanganate de potasse à 1 p. 100 ; après décoloration, on ajoute une autre goutte de caméléon, et ainsi de suite jusqu'à 10 gouttes.

Les vins normaux donnent ainsi un louche très faible.

A la dose de 10 centigrammes par litre, le trouble est nettement accusé ; il est accompagné d'un précipité floconneux à partir de 40 centigrammes par litre.

Quand on constate la présence de l'acide citrique, on fait des essais comparatifs avec des solutions à titre connu d'acide citrique, pour obtenir une évaluation de cet acide.

Matières colorantes étrangères. — On fait les trois essais suivants :

a) 50 centimètres cubes de vin, rendus alcalins par l'ammoniaque, sont agités avec 15 centimètres cubes environ d'alcool amylique bien incolore.

L'alcool amylique ne doit pas se colorer ; s'il est resté incolore, on le décante ; on le filtre et on l'acidifie par l'acide acétique ; il doit également rester incolore.

b) Le vin est traité par une solution d'acétate de mercure à 10 p. 100, jusqu'à ce que la laque formée ne change plus de couleur, puis on ajoute un petit excès de magnésie, de façon à obtenir une liqueur alcaline. On fait bouillir ; on filtre. Le liquide, rendu acide par addition d'un petit excès d'acide sulfurique dilué, doit rester incolore.

c) 50 centimètres cubes de vin sont placés dans une capsule de porcelaine de 7 à 8 centimètres de diamètre ; on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique au dixième, et l'on plonge dans le liquide un mouchet de laine blanche. On fait bouillir pendant cinq minutes exactement, en ajoutant de l'eau bouillante au fur et à mesure que le liquide s'évapore. On retire le mouchet, qu'on lave sous un courant d'eau. Ce mouchet doit être à peine teinté en rose sale. Plongé dans l'eau ammoniacale, il doit prendre une teinte vert sale peu accentuée.

Antiseptiques (*acide salicylique, acide borique, acide fluorhydrique, saccharine*). — Voir l'instruction spéciale (qui paraîtra ultérieurement).

Acides minéraux libres. — Lorsque la proportion de sulfate de potasse sera élevée par rapport à la teneur en cendres, il y aura lieu de rechercher l'acide sulfurique libre. Dans ce but, on effectuera un nouveau dosage d'acide sulfurique sur les cendres du vin : celles-ci seront reprises par l'eau acidulée par HCl. Si le dosage de l'acide sulfurique effectué sur les cendres donne un résultat plus faible que celui

(1) Pour obtenir cette solution, prendre :

Oxyde de mercure.	5 gr.
SO^4H^2 concentré.	20 c. c.
Eau.	100

effectué sur le vin, on conclura à la présence d'acide sulfurique libre.

Lorsque la proportion de chlorures, calculés en chlorure de sodium, sera élevée par rapport à la teneur en cendres, il y aura lieu de rechercher l'acide chlorhydrique libre. Dans ce but, on distillera jusqu'à siccité 50 centimètres cubes de vin, et l'on recherchera HCl dans le produit distillé. Si la présence de cet acide s'y révèle nettement par les réactifs usuels, on conclura à la présence d'acide chlorhydrique libre.

Acide sulfureux dans les vins blancs et rosés. — A. *Essai préliminaire.* — Dans un matras de 200 centimètres cubes environ, on introduit 25 centimètres cubes d'une solution de potasse caustique à 56 grammes par litre, puis 50 centimètres cubes de vin. On bouche le matras ; on agite pour mélanger le vin et la solution alcaline, et on laisse agir à froid pendant 15 minutes. Cette partie de l'opération a pour but de détruire les combinaisons que l'acide sulfureux a contractées avec les substances aldéhydiques du vin et de faire passer cet acide à l'état de sulfite de potasse. On ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (un volume d'acide sulfurique à 66 degrés B pour deux volumes d'eau), un peu de solution amidonnée, puis on titre au moyen de la liqueur d'iode N/50.

Soit *n* le nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode employés ; $n \times 0{,}0128$ donnera la proportion d'acide sulfureux total (libre et combiné) en grammes par litre.

B. *Dosage.* — Si l'essai préliminaire indique une quantité d'acide sulfureux supérieure à 300 milligrammes par litre, on opérera le dosage de la manière suivante :

On se sert d'un appareil formé d'un ballon de 400 centimètres cubes environ, fermé par un bouchon de caoutchouc à deux ouvertures. Dans l'une s'engage un tube qui plonge au fond du ballon et qui est relié à un appareil producteur d'acide carbonique. L'autre ouverture est munie d'un tube de dégagement relié à un tube de Péligot, dont chaque boule doit avoir une contenance de 100 centimètres cubes environ. On chasse d'abord l'air de l'appareil en y faisant passer un courant de CO^2. On introduit dans le tube de Péligot 30 à 50 centimètres cubes de solution d'iode (5 grammes d'iode et 7 gr. 5 d'iodure de potassium par litre). On soulève le bouchon du ballon et, sans interrompre le courant de CO^2, on y introduit 100 centimètres cubes de vin et 5 centimètres cubes d'acide phosphorique à 60 degrés Baumé ; on referme le ballon et, au bout de quelque temps, on chauffe le vin, toujours en faisant passer CO^2, jusqu'à ce que la moitié environ du vin ait distillé dans le tube à boules. Il est bon de plonger celui ci dans un vase contenant de l'eau froide. On verse le contenu du tube de Péligot, qui doit renfermer encore de l'iode libre, dans un vase à précipité, et l'on y dose l'acide sulfurique par la méthode ordinaire.

Le poids du sulfate de baryte, multiplié par 2,7468, donne la proportion de SO^2 par litre.

En ce qui concerne les autres produits, les méthodes analytiques à employer seront publiées au *Journal officiel* au fur et à mesure de leur établissement.

Paris, le 18 janvier 1907.

Le ministre de l'agriculture,
JOSEPH RUAU.

Le ministre du commerce,
DOUMERGUE.

Prix proposés par la Société chimique de France et pouvant être distribués à l'assemblée générale de la Pentecôte 1907. *Prix du Syndicat des huiles essentielles* (Fondation Pillet). — Etude des constituants principaux des huiles essentielles, au point de vue de leur dosage et de leur préparation dans le laboratoire et dans l'industrie (anéthol, menthol, eugénol, citral, eucalyptol, safrol, thymol, apiol, etc.). Valeur du prix : 500 fr.

Prix de la Pharmacie centrale de France (Fondation Buchet). — Etude d'un ou de plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel. Valeur du prix : 500 fr. (Ce prix pourra être partagé).

Prix de la Chambre syndicale de la parfumerie française. — 1° Augmentation, par la sélection, le mode de culture, le choix des engrais, du rendement des plantes à essences, sans diminuer la qualité de celles-ci ;

2° Amélioration, au cours de la distillation, de la qualité des essences, soit en arrêtant la décomposition des éthers, des acétals, etc.... soit, au contraire, en favorisant leur formation ;

3° Reconnaissance de la falsification des essences et des parfums ;

4° Recherche d'un dissolvant pouvant remplacer l'alcool en parfumerie ;

Le Syndicat (13, rue d'Enghien) pourra mettre des essences à la disposition des concurrents.

Valeur du prix pour l'étude de l'une ou de l'autre de ces questions. Une médaille d'or de 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques. — Etude qui serait reconnue utile au développement de l'industrie des produits pharmaceutiques (préparation économique d'un produit, recherche de sa pureté, des fraudes dont il est l'objet, etc...) (Secrétariat du Syndicat, 24, rue d'Aumale). Valeur du prix : 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des corps gras. — 1° Etude des procédés permettant d'arrêter les modifications que subissent les graisses, aussitôt après l'abatage des animaux, et qui peuvent influencer le goût et l'odeur des *premiers jus*, servant à la fabrication de l'oléo-margarine ;

2° Etude des procédés permettant, pendant la clarification des premiers jus, une élimination complète des impuretés en suspension, gouttelettes d'eau et membranes, celles-ci devenant, en peu de temps, des centres d'altération.

Les procédés faisant l'objet de ces deux questions devront pouvoir, sans grands frais, être appliqués industriellement et ne pas soulever de critiques de la part de l'inspection spéciale (Secrétariat du Syndicat, 40, rue du Louvre). Valeur du prix attaché à chacune des questions : 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des grains et farines. — Etude d'un procédé simple pour déceler la présence de la farine de maïs dans le pain de froment (Secrétariat du Syndicat, à la Bourse du Commerce). Valeur du prix : 200 fr.

Prix du Syndicat général des cuirs et peaux de France. — 1° Caractérisation des différents extraits tannants, permettant de reconnaître les fraudes par substitution à un extrait déterminé d'un extrait d'origine différente et de qualité inférieure ;

2° Etude du mécanisme qui préside à l'insolubilisation de la fibre, dans le tannage à l'huile, à l'alun, au chrome, etc... (Secrétariat du Syndicat, 10, rue de Lancry). Valeur du prix (pour l'une ou l'autre de ces questions) : 100 fr.

Conditions générales. — Les membres étrangers à la Société peuvent concourir pour ces prix, à la condition d'envoyer leurs mémoires au moins un mois avant l'assemblée générale à M. Béhal, 4, avenue de l'Observatoire.

Les travaux seront jugés par la Commission des prix, dans laquelle siègera, avec voix délibérative, le donateur ou le président du Syndicat donateur.

D'une façon générale, les Chambres syndicales donneront, aux concurrents qui en feront la demande, les renseignements et les échantillons nécessaires à leurs travaux.

Les récompenses accordées donneront droit au titre de lauréat de la Société chimique de France.

Distinction honorifique. — Les lecteurs des *Annales* apprendront avec plaisir que M. Rocques, secrétaire de la rédaction, vient d'être promu *Officier du Mérite agricole* ; nous sommes heureux de lui adresser nos sincères félicitations à l'occasion de cette distinction.

C. C.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

INGÉNIEUR Chimiste, 26 ans, diplômé de l'Ecole de Zurich, possédant des connaissances bactériologiques, parlant l'Allemand, cherche place. — Adresser les demandes au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45 rue Turenne, Paris, aux initiales C. R.

CHIMISTE occupé depuis 6 ans dans un laboratoire d'essais de matières alimentaires, d'engrais, au courant des analyses médicales et de la sucrerie, désire trouver emploi. — Adresser les demandes au bureau des *Annales*, aux initiales E. K.

A VENDRE *Union pharmaceutique* depuis 1886, soit 21 volumes cartonnés. — S'adresser à M. Mercier, 158, rue Saint-Jacques, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Emploi de la lumière polarisée pour la recherche microscopique des amidons de riz et de maïs dans la farine de froment,

Par M. G. Gastine.

Dans un travail antérieur (1), j'ai décrit une méthode permettant de caractériser de minimes proportions de riz dans la farine de froment (2).

Dans la nouvelle méthode qui fait l'objet de la présente note, j'utilise la même technique, en délayant dans une goutte d'eau la farine à examiner, l'étalant sur une lame de verre pour la dessécher à basse température, afin d'éviter la formation d'empois, achevant ensuite la dessiccation par quelques instants d'exposition à 120°-130° ou seulement à 100°, mais pendant une durée suffisante. La préparation est ensuite montée dans le baume de Canada, puis examinée en lumière polarisée simple et en lumière polarisée modifiée par une lame de gypse donnant le rouge premier ordre. Dans les deux cas, on obtient, pour les cellules d'amidon composé, des aspects caractéristiques, qui résultent de la régularité de taille et de situation des grains amylacés dans ces cellules. Dans le champ obscur de la polarisation simple, les grains amylacés ou fragments de farine du riz, comprenant plusieurs cellules, apparaissent brillamment illuminés avec une texture granitoïde. En lumière polarisée chromatiquement, les teintes bleue et orangé clair, qui se forment à partir du hile en positions croisées, dessinent un réseau linéaire caractéristique, car sa texture dépend de la dimension régulière des grains d'amidon du riz.

La farine de maïs contient des grains amylacés de tailles assez variables, suivant les régions du grain ; mais, dans chaque fragment cellulaire, les dimensions sont comparables, de sorte que les mêmes aspects de symétrie sont obtenus avec cette céréale

(1) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 281.

(2) Une simple modification dans la composition du réactif décrit dans ma première note, l'addition de 5 p. 100 d'acide acétique au liquide dans lequel on délaye la farine avant de la dessécher, fournit des préparations où les grains d'amidon du blé, de l'orge, du seigle et des légumineuses apparaissent avec un hile très fortement marqué. Cette modification du réactif va à l'encontre des déterminations, car, dans la farine ainsi traitée, le riz ne peut plus être recherché ; elle n'a donc qu'un intérêt purement documentaire.

Mars 1907.

dont l'amidon polarise d'ailleurs brillamment. Le réseau obtenu en polarisation chromatique est naturellement à mailles très spacieuses par rapport à celui du riz.

Le millet, le sarrasin, l'ivraie et beaucoup d'autres amidons composés, même les plus petits, tels que celui qui existe dans la graine de betterave, se comportent d'une manière analogue.

Quant aux légumineuses, féverolles, haricots, qui assez souvent existent dans la farine de froment, la forme caractéristique de leurs grains d'amidon et leur polarisation très brillante en rend la détermination aisée, ainsi que l'a signalé M. Moitessier en 1866 (1) sur des préparations faites dans la glycérine étendue de son volume d'eau.

Dans cet examen en lumière polarisée, les grains d'amidon du blé présentent l'aspect décrit par cet auteur, mais avec une polarisation plus accusée.

Les grains lenticulaires d'amidon du blé polarisent fortement lorsqu'ils se présentent vus sur champ, faiblement s'ils reposent à plat. Les groupes formés par les amas de ces grains amylacés, de taille extrêmement variable et diversement placés, sont très caractéristiques à l'examen microscopique, car ils n'offrent en rien les aspects de réseaux à mailles symétriques cités plus haut pour les cellules et assemblages de cellules des farines à amidons composés vus en lumière polarisée chromatiquement.

Lorsqu'on examine dans l'eau ou dans l'eau glycérinée les fécules et les gros grains d'amidon, ces grains apparaissent sillonnés de stries aussi bien en lumière simple qu'en lumière polarisée. Après la déshydratation, leur examen dans le baume de Canada ne laisse plus voir cette structure lamellaire et hétérogène : la polarisation est accrue, et surtout sa netteté. Enfin, on évite les lignes de diffraction qu'on observe dans les préparations aqueuses autour des grains et qui rendent incertaine la mise au point.

La méthode de recherche microscopique que je viens d'exposer a l'avantage de permettre l'emploi de grossissements moitié plus faibles que ceux nécessaires pour l'usage de ma première méthode (300 diamètres au lieu de 600). On peut, dès lors, examiner plus rapidement, à l'aide d'un chariot micrométrique, l'entière étendue des préparations et y compter les éléments étrangers caractéristiques, de manière à obtenir une appréciation quantitative de l'adultération constatée. Il est facile de compléter

(1) A. Moitessier, *De l'emploi de la lumière polarisée dans l'examen microscopique des farines.* Paris, Baillière, 1866.

ensuite la détermination en recourant à ma première méthode, avec laquelle ce comptage serait long et pénible. Ce double examen constitue un contrôle réel, car, en fait, chacune des méthodes repose sur une base différente.

J'attire l'attention sur une erreur reproduite dans la plupart des ouvrages de micrographie. Ils signalent que l'amidon du riz ne polarise pas à cause de sa taille minime et qu'il en est de même pour tous les grains amylacés dont les dimensions sont inférieures à $\frac{7}{1000}$ de millimètre. Cette assertion est inexacte, car, même dans l'eau, l'amidon du riz polarise nettement, ainsi que d'autres amidons de taille encore plus réduite.

Dans l'essence de cèdre et le baume de Canada, les mêmes amidons, préalablement desséchés, offrent des phénomènes de polarisation bien plus nettement accusés, notamment celui de la graine de betteraves, de l'*Hipparis indica*, etc.

Recherche de la falsification du saindoux par la graisse de coco,

Par M. Lucien Robin,

Chimiste au Laboratoire municipal de Paris. (1)

La méthode que j'ai indiquée pour l'analyse des beurres (2), est utilisable pour la recherche du coco dans le saindoux

Les chiffres consignés dans le tableau qu'on trouvera plus loin sont un témoignage de la sensibilité de cette méthode, puisque 5 p. 100 de graisse de coco ajoutée sont très manifestement décelés.

Je rappellerai succinctement le mode opératoire :

Dans un ballon, introduire, avec une pipette, 25 cc. de solution alcoolique de potasse (100 cc. d'alcool absolu, 16 cc. de lessive de potasse pure à 60 p. 100); filtrer ; faire bouillir doucement durant 5 minutes au réfrigérant ascendant; laisser refroidir pendant 3 minutes environ ; ajouter 17 cc. d'eau distillée froide et titrer l'alcalinité avec la liqueur alcoolique demi-normale chlorhydrique (voir la préparation de cette liqueur dans ce Recueil, 1906, p. 454) (3) et en présence de deux gouttes de phénolphtaléine.

Dans un ballon jaugé à 150 cc. et contenant 5 gr. de la matière

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

(2) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 454.

(3) Consulter aussi l'erratum paru dans les *Annales de chimie analytique* du 15 janvier 1907, p. 40.

grasse, purifiée par fusion et filtration, verser 25 cc. de la même solution alcoolique de potasse ; faire bouillir comme ci-dessus pour saponifier ; laisser refroidir pendant 3 minutes environ ; ajouter 17 cc. d'eau distillée et titrer l'excès de potasse avec la solution alcoolique demi-normale chlorhydrique.

La différence entre les deux volumes utilisés de liqueur chlorhydrique correspond, d'une part, à la quantité de potasse qui s'est combinée, ce qui permet de calculer l'indice de saponification ; d'autre part, elle représente le volume de liqueur alcoolique demi-normale chlorhydrique qu'il faudra ajouter au contenu du ballon de 150 cc. pour libérer les acides gras du savon formé.

Ce volume de liqueur chlorhydrique étant versé, on agite pendant 1/2 minute environ sous un courant d'eau froide, après avoir rempli aux 3/4 le ballon avec de l'alcool à 56°5 ; on complète avec ce même alcool 150 cc., et, le ballon étant bouché, on le retourne plusieurs fois, afin de mélanger, puis on le met à refroidir dans la cuve à eau, afin de pouvoir filtrer à une température aussi voisine que possible de 15°.

Essai du liquide filtré. — 50 cc. sont prélevés pour titrer l'acidité avec la potasse décinormale et la phénolphtaléine ; on exprime en cc. de liqueur de potasse pour un gramme de matière grasse ; c'est ce qui représente le soluble-alcool.

50 autres cc. sont placés dans un petit bécherglas et évaporés au bain-marie jusqu'à réduction à 15 cc. Les acides gras sont recueillis sur un petit filtre sans plis et mouillé, et, après avoir été lavés 3 ou 4 fois avec de l'eau distillée chaude, ils sont dissous en arrosant le filtre et le bécherglas 3 ou 4 fois avec un mélange composé de 2 parties d'alcool à 95° et 1 partie d'éther.

L'acidité du liquide éthéro-alcoolique est titrée et exprimée comme il est dit plus haut ; on a ainsi l'insoluble-eau

Le soluble-eau est représenté par la différence entre le soluble-alcool et l'insoluble-eau.

Comme les influences qui sont susceptibles de faire varier la composition des beurres purs sont très réduites en ce qui concerne les saindoux purs, les quelques essais que j'ai effectués sont, à mon sens, suffisants pour fixer les chiffres que ces derniers doivent donner.

En consultant le tableau ci-contre, on constate que l'indice de saponification et le soluble-alcool oscillent, pour les saindoux purs, dans une marge relativement très étroite ; c'est pourquoi je m'appuie sur leur rapport pour évaluer la proportion de graisse de coco introduite.

	Indice de saponification	Soluble-alcool	Insoluble-eau	Soluble-eau	Rapport : $\frac{\text{Insoluble-eau}}{\text{Soluble-eau}} \times 10$	Rapport : $\frac{\text{Indice de saponification}}{\text{Soluble-alcool}}$
Saindoux pur (1) . .	196,8	2,52	2,46	0,06	410	78
avec 5 p. 100 coco. .	200,0	3,54	3,29	0,25	124	56
» 10 p. 100 coco . .	203,0	4,38	3,96	0,42	94	46
» 15 p. 100 coco . .	207,0	5,76	5,16	0,60	86	36
Saindoux pur. . . .	197,0	2,46	2,40	0,06	400	80
avec 7 p. 100 coco. .	202,0	4,01	3,54	0,47	75	50
» 10 p. 100 coco .	204,0	4,58	3,99	0,59	67	44
Saindoux pur. . . .	196,5	2,58	2,46	0,12	205	76
avec 5 p. 100 coco. .	200,2	3,59	3,19	0,40	79	55
» 10 p. 100 coco. .	203,5	4,55	3,99	0,56	71	44
Saindoux pur. . . .	194,8	2,65	2,55	0,10	255	73
avec 5 p. 100 coco . .	197,5	3,60	3,29	0,31	106	55
» 10 p. 100 coco. .	201,4	4,51	4,02	0,49	82	45

Conclusions. — Un saindoux qui a reçu une addition de graisse de coco offre les caractères suivants :

1° Le chiffre du soluble-alcool est au moins égal à 3.

2° Le rapport $\frac{\text{insoluble-eau}}{\text{soluble eau}} \times 10$ est plus petit que 200

3° Le rapport $\frac{\text{indice de saponification}}{\text{soluble-alcool}}$ est inférieur à 65.

Enfin, il est trés intéressant de considérer le soluble-eau, les saindoux purs donnant un chiffre plus petit que 15, et l'addition de graisse de coco faisant monter ce chiffre au dessus de 20, même à moins de 5 p. 100.

On estime la quantité de graisse de coco ajoutée d'après le rapport $\frac{\text{indice de saponification.}}{\text{soluble-alcool}}$

Uu rapport de 50 à 65 correspond à 5 à 10 p. 100 de coco
— 40 à 50 — 10 à 15 —
— 30 à 40 — 15 à 20 —

Ayant des raisons de penser que la même méthode permettrait de déceler le mélange de petites quantités de graisse de coco avec le beurre de cacao, je me réserve l'étude de ce sujet.

(1) Préparé au laboratoire.

Action de la phénylhydrazine sur quelques sels métalliques. Recherche et dosage colorimétrique de très petites quantités d'or,

Par M. Emm. Pozzi-Escot,

Professeur de chimie attaché au ministère des Industries du Pérou.

L'action réductrice exercée par la phénylhydrazine sur les sels de certains métaux fournit de nombreuses réactions, jusqu'ici mal connues, dont l'étude m'a paru présenter quelque intérêt.

Je me propose d'exposer dans cette note les premiers résultats obtenus dans cette voie.

On sait que les sels auriques, traités par un agent réducteur, sont décomposés avec production d'or métallique. En solution acide et assez concentrée, l'or métallique se dépose rapidement ; mais, en solution diluée, on obtient un précipité d'une très grande ténuité, qui demeure pendant fort longtemps en suspension dans le liquide au sein duquel il a pris naissance et qui lui communique une coloration bleue par transmission, brune par réflexion. Mais ici, la nature de l'agent réducteur joue un grand rôle.

Avec l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, le sulfate ferreux, la réaction n'est guère sensible au delà du cinq millième.

Le zinc, en présence de l'acide arsénique, donne, suivant M. Carnot, une coloration pourpre ou rose; cette coloration serait appréciable dans le cas particulier signalé par ce savant pour des dilutions au cent-millième, et même au millionième. Cette réaction se rapproche beaucoup de celle que donne le tannin.

Lorsqu'on ajoute de l'acétate de phénylhydrazine à une solution très étendue de chlorure aurique, la liqueur prend une teinte bleuâtre par transparence et brune par réflexion; si l'on a soin d'ajouter à la solution, avant l'addition de la phénylhydrazine, un excès d'un acide organique (acide citrique ou acide formique), on obtient une coloration violette, très intense et stable pendant plusieurs heures; au bout de ce temps, il se fait un dépôt noir. Dans ces conditions, la phénylhydrazine se comporte suivant ses propriétés connues, et la réaction n'a d'autre intérêt que sa sensibilité, qui peut être mise à profit pour les recherches qualitatives et l'application qu'on en peut faire au dosage colorimétrique de l'or.

Des essais m'ont montré que la réaction est encore sensible, en présence de l'acide formique ou de l'acide citrique, alors que la proportion d'or n'excède pas un deux-millionième. On conçoit que

cette sensibilité, jointe à la rapidité de la réaction, la réduction étant instantanée, permette de se servir de cette réaction comme d'un moyen de recherche qualitative très sensible de l'or dans les minerais et dans tous autres milieux.

Pour ces recherches, on réduit le minerai en poudre très fine, qu'on traite à l'eau de chlore fraîche; on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle n'ait plus aucune odeur et soit réduite à 20 ou 25 cc. ; on la verse dans un verre à expérience, et, après l'avoir acidulée avec l'acide formique, on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine ; s'il y a de l'or, même à l'état de simple trace, la liqueur se colore immédiatement en bleu-violet (par transmission). La réaction atteint immédiatement son maximum, et la coloration persiste pendant quelques heures.

La coloration devenant plus intense à mesure que la quantité d'or augmente, il est possible d'établir une échelle de teintes correspondant à une série de teneur croissante en or, et de faire servir celle-ci à un essai de dosage colorimétrique de l'or.

La méthode à utiliser pourrait être calquée sur celle préconisée par M. Carnot (1). On prépare une solution étendue de chlorure d'or d'un titre connu, et l'on verse, dans 10 petites fioles semblables et jaugées à 100 cc., des volumes mesurés de façon à contenir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 dixièmes de milligr. ; on ajoute de l'acide citrique (environ 1 gr.), quelques gouttes d'une solution de phénylhydrazine au dixième ; on porte à 100 cc. ; on agite pour obtenir une teinte uniforme, et l'on n'a plus qu'à comparer la teinte-type ainsi obtenue avec l'essai dans lequel on veut doser l'or et qu'on aura traité de la même façon.

La facilité d'exécution de ces réactions et leur sensibilité m'ont paru intéressantes à signaler. Elles sont, toutefois, moins sensibles que celles que donne le tannin dans les mêmes circonstances et qui pourrait très avantageusement remplacer la réaction de M. Carnot.

Ecole nationale d'Agriculture et de Médecine vétérinaire (Laboratoires de chimie), Lima.

(1) *Comptes rendus* des 2 et 16 juillet 1883.

Action de la phénylhydrazine sur quelques sels métalliques. Réaction des molybdates.

Par M. EMM. POZZI-ESCOT,
Professeur de chimie attaché au ministère des Industries du Pérou.

Lorsqu'on ajoute de l'acétate de phénylhydrazine à une solution d'un molybdate alcalin, il se produit immédiatement une coloration lie de vin en solution diluée et un précipité de même teinte en solution au millième.

Cette réaction est caractéristique des molybdates, mais sa sensibilité ne dépasse guère le un vingt-cinq millième, alors que les réactions que j'ai indiquées dans une note précédente (1) permettent de retrouver le molybdène à moins de un cinq-millionième.

Si, avant l'addition de la phénylhydrazine, on ajoute quelques gouttes d'une solution de tannin, il se fait d'abord la coloration orangé que j'ai signalée, puis, sous l'influence de la phénylhydrazine, un précipité jaune en solution étendue et brun-acajou en solution de concentration moyenne.

*Escuela Nacional de Agricultura y Vétérinaria
(Laboratorio de Quimica).*

Recherche de la balle de riz dans le son,

Par M. E. KINKELS,
Chimiste au laboratoire municipal de Reims.

Ayant eu l'occasion d'analyser quelques échantillons de son, nous avons pu remarquer que la solution de diméthylparaphénylène-diamine, réactif employé par M. Pabst pour la recherche des grignons d'olives dans le poivre (*Moniteur scientifique*, **1890**), peut très bien convenir pour la caractérisation de la balle de riz dans le son de blé.

Le son est additionné du réactif et porté à l'ébullition ; après quelques instants, les éléments de l'enveloppe externe du riz se colorent en rouge-carmin, tandis que les mêmes éléments du blé restent jaunes, avec une légère teinte rosée faible sur les bords.

L'examen microscopique des parties colorées confirme l'action du réactif ; on y trouve les éléments décrits par M. Eug. Collin dans son travail sur la recherche des balles de riz dans les substances alimentaires (*Annales de chimie analytique*, *1906*, p. **424**).

La balle de l'orge prend, avec le réactif, une teinte rose, mais

(1) *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 90.

la coloration qui se produit est moins intense que celle obtenue avec la balle de riz.

Sur l'analyse des lithopones,

Par M. F. Repiton.

Nous avons lu avec beaucoup d'intérêt l'article de M. Coppalle qui a paru dans le numéro de février 1907 des *Annales de chimie analytique*.

Il nous paraît beaucoup plus simple de conseiller le procédé que nous employons dans notre laboratoire, procédé qui, dans l'analyse de ces composés, nous a rendu de grands services.

L'élément utile, l'élément de valeur, des lithopones ou matières similaires est le sulfure de zinc (ZnS); c'est tellement vrai que les maisons allemandes qui fabriquent ces produits les vendent avec désignation de leur teneur en ZnS.

Il s'ensuit que doser le pourcentage en ZnS, c'est déterminer la valeur réelle, la pureté du produit commercial.

Nous appliquons à cette détermination l'excellente méthode de Weil :

Les produits commerciaux peuvent être de trois sortes : 1° produits en poudre ; 2° produits pâteux aqueux, additionnés de matière collante ; 3° produits pâteux à l'huile.

Dans les trois cas, il convient de faire une pesée de la prise d'essai sur la matière normale, telle qu'elle parvient au laboratoire. Après traitement approprié, suivant la nature de la matière, nous procédons comme suit :

Nous introduisons la prise d'essai dans un matras A, qui est muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous et dans lequel nous avons préalablement ajouté un morceau de zinc pour faciliter le dégagement de H^2S ; par l'un des trous du bouchon passe un entonnoir à longue tige ; l'autre trou donne passage à un tube recourbé à angle droit, qui sert au dégagement de H^2S, Le gaz qui sort de ce tube est reçu dans un matras B, à trait de jauge, contenant une solution cuivrique tartrique ou ammoniacale *ad libitum*.

L'appareil disposé, nous introduisons HCl par l'entonnoir du matras A, et nous chauffons, afin d'obtenir un dégagement rapide de H^2S dans la solution de cuivre tartrique ou ammoniacale contenue dans le matras B ; après avoir chauffé pendant 20 à 25 minutes, et après refroidissement, nous complétons avec l'eau distillée le volume de la solution cuivrique jusqu'au trait de jauge ; nous filtrons et nous prenons un volume déterminé du

filtratum, sur lequel nous dosons le cuivre non combiné avec H^2S; connaissant la valeur en Cu de la solution cuivrique contenue dans le matras B, et celle de la partie sur laquelle a été fait le dosage, nous calculons la valeur de Cu en fonction de ZnS.

Nous connaissons ainsi la teneur du produit en sulfure de zinc, qui est l'élément important de la couleur ou du composé examiné.

Il est facile maintenant de voir si ce produit contient de l'oxyde de zinc.

Pour cela, les matières pulvérulentes sèches ou pâteuses à l'eau sont traitées par une solution d'acétate de sodium fortement acidifiée à l'aide d'un grand excès d'acide acétique; on filtre et l'on titre le zinc, soit par un procédé gravimétrique, soit par un procédé titrimétrique, en opérant sur un volume déterminé du filtratum (1).

Les matières pâteuses à l'huile sont d'abord dégraissées à l'aide de l'éther; puis elles sont traitées comme les précédentes.

On aura donc deux valeurs de Zn, dont l'une représente Zn du sulfure, tandis que l'autre représente Zn de l'oxyde. Il est bien évident que plus la proportion de l'oxyde de zinc sera considérable, plus le produit examiné devra être considéré comme adultéré.

Il nous paraît inutile de doser la baryte (sulfate ou autre sel), ainsi que les autres adultérants calciques, magnésiens ou alumineux.

Toutefois, si la valeur de ZnS était trop minime, il faudrait faire le dosage des adultérants, préalablement caractérisés qualitativement, mais le produit examiné n'aurait alors du lithopone que le nom.

Il est bien certain qu'aucun sulfure métallique ne peut intervenir, comme adultérant, à cause de l'altération de la blancheur. Les sulfures alcalins ou alcalino-terreux sont facilement caractérisés par un traitement préalable à H^2O ou à l'acétate de sodium fortement acétique, qui donne une solution fournissant les réactions des sulfures, parce que ZnS est absolument insoluble dans l'acétate de sodium fortement acétique.

Critique de la méthode de dosage de l'acidité urinaire de M. Joulie,

Par M. F. Repiton.

Avant nous, des voix plus autorisées que la nôtre, celles de Bouchard, d'A. Robin, de Gautrelet, de Winter, de Vieillard, ont

(1) Nous donnerons ultérieurement une méthode générale de dosage titrimétrique du zinc.

démontré l'inexactitude des méthodes analytiques de Joulie et de ses déductions thérapeutiques.

Au point de vue chimique, nous dirons qu'en oxymétrie, voire en uro-oxymétrie, il faut que les repérages et les titrations subséquentes soient basées sur un même phénomène terminal : précipitation ou coloration d'un indicateur.

Or, Joulie titre sa liqueur de sucrate de calcium par SO^4H^2 en présence de la phénolphtaléine ou du tournesol, et opère, pour les urines, par diaphanométrie, c'est-à-dire par apparition d'un trouble dû au commencement de précipitation du phosphate tricalcique.

C'est donc absolument dissemblable, non chimique et faux.

Cet auteur aime à prendre des procédés anciens. Les procédés de dosage du P^2O^5, par l'urane, de Neubauer et Pincus ; de l'azote nitrique, par chloruration, de Rose (1) sont les ancêtres de ce procédé oxymétrique que Pasteur employait pour doser l'acidité des vins.

Pasteur versait, dans le vin, une solution saturante calcique (eau de chaux ou sucrate calcique de Boussingault) et indiquait, comme terme de la réaction terminale, la précipitation des premiers flocons dans le vin. Ce ne pouvait être que du phosphate calcique : car Pasteur avait soin, préalablement, d'enlever CO^2 par l'action du vide.

Là, c'était juste, car il n'y a pas, dans les vins, les chlorures alcalins qui existent dans les urines et qui, ainsi que nous le verrons bientôt, faussent absolument le phénomène.

Nous avons serré de près la méthode analytique de Joulie, l'ayant pratiquée et ne l'ayant abandonnée que lorsque nous avons vu son impuissance et ses erreurs.

En poursuivant l'étude critique de cette méthode, nous avons constaté que des urines neutres, des urines ammoniacales, de même que des urines de synthèse, faites neutres par nous pour ces études, étaient acides avec le procédé au sucrate de calcium, et cela, parce que le phosphate de calcium (phosphate tricalcique en formation) est soluble dans une solution de chlorures alcalins, et, dans une urine ammoniacale, grâce au chlorure d'ammonium.

Donc : 1° titration non chimique et impossibilité de comparer une titration par diaphanométrie avec un repérage à SO^4H^2 et phénolphtaléine.

(1) Rose, *Chimie analytique qualitative*, t. Ier, p. 719.

2° Influence des chlorures alcalins et du chlorure d'ammonium.

D'où résulte l'impossibilité de se servir des résultats que donne la méthode de Joulie pour montrer le jeu des oxydations intra-organiques.

Nous ne pouvons passer sous silence la thérapeutique déduite de cette méthode, qui utilise l'acide ortho-phosphorique dilué (PO^4H^3) et les carbonates magnésien ou calcique.

Au début, nombre de collègues et de médecins nous firent part de leurs craintes de voir se stéatoser le foie et les reins sous l'influence de cette médication.

Nous avons expérimenté cette méthode sur nous-même d'une façon méthodique et scientifique.

M. Joulie sait les doses que nous avons prises; il connaît aussi les critiques que nous avons cru devoir lui adresser.

Or, nous pouvons affirmer que nous fûmes victime de cette médication, et que, après une accoutumance rationnelle, nous prîmes des doses massives, afin de ne pas critiquer sans preuves.

Nous pouvons donc afirmer l'action nuisible de la médication sur le foie, action qui s'est traduite par une anémie profonde et de l'amaigrissement.

Sur un cas de formation du chlorure d'azote,

Par M. Repiton.

Le chlorhydrate d'ammoniaque se forme d'après l'équation

$$4AzH^3 + 3\,Cl = Az + 3AzH^4Cl$$

S'il y a excès de Cl, il réagit sur AzH^4Cl formé, pour donner du chlorure d'azote, corps absolument instable et détonant violemment sous les plus faibles influences.

Nous pensons rendre service aux chimistes en leur signalant l'accident qui nous est advenu.

Etudiant des composés cuivriques organiques, nous les avions calcinés au moufle dans un têt en terre.

Le résidu, formé d'oxyde cuivrique et de charbon, fut repris par l'acide chlorhydrique et l'eau ; nous avions mis une très petite quantité d'AzH^3 dans le têt, afin de voir si le lavage à l'eau donnerait la réaction du cuivre retenu dans la porosité du têt. Nous avions égoutté, et le têt fut remis au moufle pour le nettoyer.

Il n'y avait donc que des traces d'HCl, d'AzH^3 et de charbon retenus dans la terre poreuse. A un certain moment, une explo-

sion violente se produisit, et le têt fut projeté en multiples fragments hors du moufle.

Nous expliquons ce phénomène par une production infinitésimale de chlorure d'azote, et nous recommandons à nos collègues de se souvenir de l'action de la porosité.

Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme humain.

(*Suite et fin*) (1)

Par M. Guillaume Schæfer.

Conclusions. — Le présent travail est une modeste contribution à la question si intéressante de l'existence normale de l'arsenic dans le corps humain. Etant donnée la nature du sujet traité, j'étais obligé de m'entourer d'une quantité de précautions dont l'énumération est impossible ici.

Les organes que j'ai employés pour l'expérience provenaient de cadavres de personnes qui avaient été soumises à une surveillance médicale pendant deux mois au moins et qui n'avaient ingéré pendant ce laps de temps aucun composé arsenical. J'omets volontiers les cas de personnes ayant succombé à des maladies d'évolution rapide, puisqu'il me manquait la certitude absolue qu'elles n'eussent pas employé des préparations arsenicales avant leur admission à l'hôpital.

Pour éviter l'emploi de pièces métalliques, les autopsies ont été faites avec des morceaux de verre à arêtes tranchantes. Avec ces mêmes verres, on a divisé les organes avant de les détruire, en éliminant ainsi toute cause d'erreur due à la présence de l'arsenic contenu dans les instruments métalliques et à l'attaque de ces instruments par les liquides de l'organisme.

Dans toutes les opérations, j'ai évité l'emploi du caoutchouc vulcanisé et des pièces métalliques, me servant exclusivement d'objets de verre, de porcelaine et de liège nettoyés et purifiés avec le plus grand soin.

La destruction de la matière organique a été faite de préférence selon le procédé du professeur Armand Gautier, modifié par M. Bertrand. Si l'on opère la destruction d'une quantité relativement grande de tissu, le liquide obtenu, de couleur brun-noirâtre, fournit, par le passage de l'hydrogène sulfuré, un précipité de sulfure souillé par des matières organiques difficiles à détruire. Dans ce cas, je procédais à une nouvelle destruction du

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 52.

résidu de sulfure et de matières organiques, comme s'il s'agissait de la substance primitive, et le liquide obtenu était traité de nouveau par l'hydrogène sulfuré.

Les deux tableaux ci-après résument les résultats des recherches que j'ai entreprises :

Le dosage de l'arsenic a été effectué par comparaison avec une série d'anneaux obtenus avec des quantités connues du métalloïde.

Comme l'indiquent les résultats consignés dans les tableaux qui suivent, on peut constater la présence de l'arsenic dans le corps thyroïde, le cerveau, les cheveux, la peau, le foie et le rein. De plus, l'arsenic n'a été trouvé que dans les cas où l'on mettait en expérience un poids relativement considérable des divers organes examinés. Il est possible que les cas négatifs soient dûs à l'emploi d'une trop petite quantité d'organes (1).

Si l'on dispose les organes examinés selon leur richesse arsenicale, déduite des quantités trouvées, on obtient l'échelle suivante :

Corps thyroïde .	(essai n° 1)	0 milligr.	0071
id . . .	(id. 15)	0	0065
id . . .	(id. 7)	0	0054
id . . .	(id. 9)	0	0042
id . . .	(id. 4)	0	0029
Cheveux. . .	(id. 25)	0	0049
Peau. . . .	(id. 8)	0	0026
Foie	(id. 3)	0	0019
Rein	(id. 10)	0	0015
Cerveau . . .	(id. 30)	0	0013

Des données qui précèdent il résulte que les quantités d'arsenic qui peuvent exister dans l'organisme humain sont extrêmement faibles et que l'organe le plus arsenical de ceux qui ont été examinés est le corps thyroïde. Je n'ose cependant pas affirmer que, d'une façon générale, cet organe soit le plus riche en arsenic, parce qu'il faudrait faire un très grand nombre d'expériences dans le but de vérifier les variations qu'éprouve ce métalloïde dans les divers états individuels.

L'examen des tableaux montre aussi que la quantité d'arsenic trouvée dans le corps thyroïde est très variable, puisque, dans l'essai n° 1, cette quantité est cent fois plus petite que celle trouvée

(1) Les organes examinés dans lesquels on n'a pas pu constater la présence de l'arsenic sont : la glande mammaire, la rate, le cœur, le poumon et l'estomac.

Essais Nº	Diagnostic, sexe et âge.	Poids de la partie de l'organe utilisée dans une expérience. gr.	Poids total de l'organe examiné à l'état frais. gr.	Poids des acides employés pour la destruction de la matière organique — Acide azotique gr.	Poids des acides employés pour la destruction de la matière organique — Acide sulfurique gr.	Méthode suivie pour la destruction de la matière organique	Arsenic trouvé mgr.
1	Cancer, homme.	18 thyroïde	63 thyroïde	122	19	Gautier	0,0045
	Marasme, homme, 60 ans.	45 id.					
2	Cancer, homme.		247 foie	192	30	id.	0,0000
3	Marasme, homme, 60 ans.		236 foie	201	42	Bertrand	0,0045
4	Tuberculose pulmonaire aiguë, femme, 45 ans.	20 thyroïde	67 thyroïde	148	29	id.	0,0020
	Urémie, femme, 54 ans.	47 id.					
5	Tuberculose pulmonaire aiguë, femme, 45 ans.		142 foie	125	26	id.	0,0000
6	Urémie, femme, 54 ans.		123 foie	119	24	id.	0,0000
7	Tuberculose pulmonaire, femme, 41 ans.	14 thyroïde	55 thyroïde	117	25	id.	0,0030
	Marasme, femme, 39 ans.	15 id.					
	Urémie, femme, 37 ans.	26 id.					
8	Urémie, femme, 39 ans.		131 peau	183	32	id.	0,0035
9	Urémie, femme.	18 thyroïde	59 thyroïde	134	29	id.	0,0025
	Urémie, femme, 39 ans.	20 id.					
	Urémie, femme, 46 ans.	21 id.					
10	Urémie, femme.		198 rein	203	38	id.	0,0030
11	Urémie, femme, 46 ans.		186 rein	180	32	id.	0,0000
12	Tuberculose générale, femme, 34 ans.	16 thyroïde	53 thyroïde	111	18	Gautier	0,0000
	Tuberculose pulmonaire aigue, femme, 45 ans.	19 id.					
	Tuberculose pulmonaire chronique, femme, 51 ans.	18 id.					
13	Phtisie générale, femme, 34 ans.		202 rein	189	28	id.	0,0000
14	Urémie, femme, 49 ans.	23 thyroïde	44 thyroïde	104	19	Bertrand	0,0000
	Tuberculose pulmonaire et intestinale, femme, 21 ans.	21 id.					

Essais Nº	Diagnostic, sexe et âge.	Poids de la partie de l'organe utilisée dans une expérience. gr.	Poids total de l'organe examiné à l'état frais gr.	Poids des acides employés pour la destruction de la matière organique: Acide azotique gr.	Acide sulfurique gr	Méthode suivie pour la destruction de la matière organique	Arsenic trouvé mgr.
15	Broncho-pneumonie homme, 37 ans. Myocardite chronique, homme, 45 ans. Urémie, homme, 59 ans.	26 thyroïde 21 id. 22 id.	69 thyroïde	—	—	Digestion pepsique	0,0045 (1)
16	Broncho pneumonie, homme, 37 ans.		64 peau	95	16	Gautier	0.0000
17	id. id.		150 rein	186	28	Bertrand	0,0000
18	Myocardite chronique, homme, 45 ans.		82 peau	153	27	id.	0,0000
19	id. id.		133 foie	141	20	Gautier	0,0000
20	Tuberculose chronique, femme,		77 glande mammaire	118	19	id.	0,0000
21	Phtisie, femme,		164 glande mammaire	189	33	Bertrand	0.0000
22	Urémie, homme, 59 ans		80 peau	171	29	id.	0,0000
23	id. id.		153 rate	183	27	id.	0.0000
24	id. id.		151 cœur	197	34	id.	0,0000
25	Urémie, femme,		102 cheveux noirs	236	44	id.	0,0050
26	Débilité congénitale, homme, 1 mois.		83 peau	122	21	Gautier	0,0000
27	id. id.		188 cerveau	173	23	id.	0,0000
28	Athrepsie, femme, 2 mois.		93 poumon	125	19	Bertrand	0,0000
29	id. id.		183 cerveau	184	28	id.	0,0000
30	Broncho-pneumonie, homme, 3 mois.		265 cerveau	206	32	id.	0,0035
31	id. id.		122 foie	136	20	Gautier	0,0000
32	Paralysie générale progressive, homme, 43 ans.		25 thyroïde	59	15	Bertrand	0,0000
33	id. id. id.		86 poumon	131	23	id.	0,0000
34	id. id. id.		122 estomac	162	30	id.	0,0000

(1) Cette quantité d'arsenic fut trouvée dans les nucléines isolées par la digestion pepsique.

par M. A. Gautier dans cet organe (0 milligr. 75 p. 100). Il faut encore remarquer que les organes dans lesquels j'ai rencontré la plus forte proportion d'arsenic sont compris parmi ceux appelés arsenicaux par M. A. Gautier. Je suis d'accord avec M. Bertrand relativement au corps thyroïde, ce savant ayant trouvé; comme moi, dans cet organe, une quantité d'arsenic plus faible que celle trouvée par M. A. Gautier.

Suivant les indications de M. Gautier, j'ai pu localiser l'arsenic dans les nucléines (essai n° 15).

L'absence d'arsenic dans les essais n°s 12, 13, 14, 20 et 21 et sa diminution dans l'essai n° 4 peuvent être attribuées soit à la petite quantité des organes soumis à l'expérience, soit à la diminution de l'arsenic dans la tuberculose, comme l'affirme M. A. Gautier. Cette dernière assertion n'est pas toujours exacte, attendu que, si l'on consulte les résultats obtenus dans les essais 2 et 3, avec deux malades dont ni l'un ni l'autre n'étaient tuberculeux, on voit qu'on a trouvé de l'arsenic dans 236 gr. du foie d'un de ces malades, alors qu'on en a pas trouvé dans 247 gr. du même organe de l'autre malade.

En résumé, j'ai trouvé de l'arsenic dans le corps thyroïde, le cerveau, les cheveux, la peau, le foie et le rein, lorsque j'ai soumis à l'expérience une quantité suffisante de ces organes, et je conclus, avec M. Bertrand, que ce métalloïde peut se rencontrer dans tous les tissus.

Selon moi, l'arsenic se localise spécialement dans les nucléines (arsé-nucléines), ainsi que je l'ai prouvé en détruisant le corps thyroïde par la digestion pepsique, et ce résultat est d'accord avec celui obtenu par M. A. Gautier

Etant donnée cette localisation de l'arsenic dans les arsé-nucléines, on peut expliquer sa fonction dans l'organisme en le considérant comme la dominante minérale, c'est-à-dire l'élément d'action de quelque zymase dont le rôle nous est encore absolument inconnu. Cette opinion se trouve en partie confirmée par la propriété que possèdent les nucléines de se dédoubler sous l'influence des acides en des substances qui fonctionnent comme de vraies zymases.

Au sujet d'un appareil à entraînement par la vapeur,

Par M. M. Emm. Pozzi-Escot,

Professeur de chimie et de microbiologie à l'Ecole nationale d'agriculture et de médecine vétérinaire de Lima (Pérou).

Le dosage de l'acidité volatile dans les vins a donné lieu dans ce Recueil à diverses notes (1).

J'ai été le premier à proposer, pour cet objet, un appareil automatique très simple, formé par un tube portant à mi-hauteur un tube abducteur intérieur (2).

J'indiquai alors comment ce petit appareil pouvait servir au dosage de l'acidité votatile des vins, objet pour lequel M. Saunier l'a présenté sous son nom, au Congrès de Rome de 1906. En réponse à ma protestation (3), M. Saunier objecta que l'inventeur réel de ce procédé était M. Cazenave, son prédécesseur (4). L'appareil imaginé par M. Cazenave et que M. Saunier représente inexactement, se composait de deux ballons concentriques ; c'était un appareil très coûteux, très fragile et d'une construction des plus délicates, au sujet duquel M. Cazenave lui-même m'écrivit qu'il était trop coûteux et trop fragile pour être d'usage journalier au laboratoire et qu'il ne s'en servait plus. Cet inconvénient disparaît immédiatement dans mon dispositif, dont le principe est, il est vrai, le même que celui de l'appareil de M. Cazenave, mais dont la construction est totalement différente, au point que M. Cazenave lui-même disait dans une lettre qu'il m'adressait, *avant que je publie sa description* : c'est un « appareil beaucoup « plus simple que le mien et très pratique ».

On a reproché à mon dispositif de donner lieu à des entraînements; M. Hubert, d'une part, et M. Saunier, de l'autre, y ont ajouté un brise-mousse métallique, en platine ou en argent (M. Hubert), ce qui est rationnel, et en cuivre étamé (M. Saunier), ce qui est hasardeux, car l'étain est attaquable à chaud par l'acide acétique.

En ce qui me concerne, je n'ai jamais eu l'occasion de noter d'entraînements de bulles ou de mousse passant dans le tube à distillation ; il serait évidemment extrêmement simple de remédier à cet inconvénient en ajoutant au liquide soumis à l'entraînement une trace de vaseline neutre ; pour remplir le rôle de

(1) *Annales de chimie analytique, 1906*, pp. 245, 265, 290 et 326.
(2) *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 209.
(3) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 290.
(4) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 327.

brise-mousse, un simple tampon de coton de verre très peu serré serait, selon moi, préférable et bien plus économique que le platine, l'argent ou le cuivre.

Compte rendu du Ier Congrès international d'hygiène alimentaire, tenu à Paris du 22 au 27 octobre 1906.

COMPTE RENDU SOMMAIRE DES TRAVAUX DE LA IVe SECTION,

Par M. X. ROCQUES.

La IVe section ayant à traiter les sujets suivants : *Chimie analytique, falsifications, législation concernant les fraudes des denrées alimentaires,* voici le programme général dans lequel devaient venir se classer les rapports et communications présentés à la section :

I. — CHIMIE.

1° *Méthodes analytiques :*

a) Comparaison des méthodes analytiques connues en vue de fixer les méthodes à recommander ;

b) Méthodes analytiques nouvelles ;

c) Unification internationale des méthodes d'analyse dans les laboratoires officiels en vue de la détermination et de la répression des falsifications.

2° *Documents analytiques.* — Groupement des documents analytiques à deux points de vue :

a) Tables chimiques et calorifiques des aliments, destinées à établir leur valeur alimentaire ;

b) Documents analytiques destinés à servir de base aux expertises judiciaires de denrées alimentaires.

II. — LÉGISLATION.

Répression des fraudes des matières alimentaires.

1° *Définitions :*

a) Types d'aliments normaux. — Etalons de pureté ;

b) Définition des aliments normaux, indiquant leur mode de préparation, les manipulations licites, la composition des aliments manufacturés ;

c) Caractères physiques et chimiques des aliments normaux.

2° *Falsifications des matières alimentaires :*

Indiquer les falsifications auxquelles sont soumis les aliments dans les divers pays.

3° *Législation en matière de fraudes et de falsifications des aliments :*

a) Comparaison entre les législations des divers pays ;

b) Unification internationale de cette législation ;

c) Quelles sont les mesures propres à assurer l'efficacité de la répression des fraudes et des falsifications ?

4° Organisation des services d'inspection et de contrôle des matières alimentaires :

a) Organisation et fonctionnement des services administratifs d'inspection et de contrôle de la fabrication, de la production et de la vente des denrées alimentaires dans les divers pays ;

b) Organisation et fonctionnement des laboratoires officiels ;

c) Organisation et fonctionnement des expertises judiciaires (expertise contradictoire, choix des experts, etc.).

La section a tenu cinq séances, au cours desquelles elle a discuté les questions du programme ci-dessus.

Dans ce compte rendu sommaire, j'ai classé les travaux de la manière suivante :

1° Chimie analytique ;
2° Unification internationale des méthodes d'analyse ;
3° Législation.

1° Chimie analytique.

Matières grasses. — Il a été fait sur ce sujet d'assez nombreuses communications, dont quelques-unes présentent un très grand intérêt.

Je citerai, en premier lieu, celle qui a été faite par M. Haller. Ce savant a entrepris une étude théorique d'ordre général sur les éthers des acides gras. Au lieu de faire l'hydrolyse, il fait l'alcoolyse.

La matière grasse est éthérifiée en présence de l'alcool méthylique ou éthylique et d'une petite quantité d'acide minéral ; on chauffe ensuite ; lorsqu'on juge que l'éthérification est complète, on sépare les éthers-sels par une addition d'eau salée. Si la séparation est incomplète par suite d'émulsions, on redissout dans un peu d'éther ; on recueille la couche surnageante ; on fait évaporer l'éther ; on sèche sur le chlorure de calcium, et enfin on opère une distillation fractionnée.

M. Haller a traité ainsi un assez grand nombre de matières grasses, et, en particulier, le beurre de vache, le beurre de coco, l'huile d'olive, l'huile de ricin.

Dans le beurre de vache, il a pu isoler une petite quantité d'acétine. Dans l'huile de ricin, il a pu caractériser, en opérant sur 1 kilogramme seulement de matière, l'acide dioxystéarique. Ces deux exemples montrent l'intérêt que présente la méthode d'examen des matières grasses imaginée par M. Haller.

Quelle pourra être son application en chimie analytique ? C'est là un point qui ne pourra être résolu qu'en se livrant à des essais pratiques. Pour la recherche des falsifications du beurre de vache, par exemple, on pourrait déterminer la proportion des

éthers méthyliques distillant au-dessous d'une température déterminée. On aurait ainsi un nouvel indice, qui différerait, sans doute, notablement de ceux que donneraient les autres matières grasses utilisées pour frauder le beurre.

Je craindrais seulement que la méthode ne fût un peu délicate pour trouver une application dans l'analyse courante.

Dans la discussion qui a suivi la communication de M. Haller, M. Roux a fait une remarque qui me paraît intéressante. Il a demandé si, au lieu de faire l'éthérification directe, il ne serait pas préférable de faire la saponification alcaline ordinaire et de faire agir ensuite sur la solution aqueuse de savon le sulfate de méthyle, qu'on trouve maintenant dans le commerce. Par double décomposition, on obtiendrait les éthers méthyliques.

M. Haller craint que la saponification ne soit un procédé trop brutal, qui entraînerait des modifications dans la composition des matières grasses, mais il me semble que, si cette objection peut être considérée comme fondée en ce qui concerne l'étude scientifique des corps gras, elle a moins d'importance pour la pratique de l'analyse courante, et il serait peut-être intéressant de mettre à l'essai la modification proposée par M. Roux.

M. Bellier a présenté un nouveau procédé d'analyse des beurres que nous avons publié dans ce Recueil.

M. Bömer a décrit un procédé de différenciation des graisses animales et végétales. Ce procédé est basé sur la recherche de la phytostérine et de la cholestérine, que l'auteur isole l'une de l'autre à l'état d'acétates. Ce travail, très soigneusement étudié, sera également publié dans ce Recueil.

M. Wauters a adressé un rapport documenté sur la recherche du beurre de coco dans le beurre. On sait que M. Wauters a indiqué le premier la méthode basée sur le dosage des acides volatils solubles et insolubles. Cette méthode a été modifiée notamment par M. Mougnaud et par MM. Muntz et Coudon.

M. L. Robin a présenté un procédé qui paraît être des plus intéressants et des plus sensibles pour la recherche de la margarine et du beurre de coco dans le beurre [Ce procédé a été publié dans ce Recueil (1906, p. 454)].

M. Hamel Roos a présenté une note sur un cas assez curieux de dédoublement des matières grasses d'un beurre pur.

M. Parodi a envoyé un travail sur les indices anormaux que donnent à l'analyse certains beurres d'Egypte et sur les causes de variation de la composition des beurres.

M. Bonn a fait un travail sur la pureté des beurres des Pays-Bas. Ce pays a institué, comme on le sait, un contrôle officiel de

la pureté des beurres. Cette institution, excellente en soi, ne saurait cependant dispenser les beurres provenant de Hollande de tout contrôle de la part des pays importateurs de ces beurres. C'est l'opinion exprimée par plusieurs délégués étrangers, qui considèrent que le contrôle hollandais n'est pas absolu.

Laits. Fromages. — M. Bordas a présenté plusieurs notes relatives à l'analyse rapide et complète des laits, au dosage du bichromate de potasse utilisé pour la conservation des échantillons, au dosage de la caséine dans les laits et les fromages.

M. Sauton a fait, au nom de M. Trillat et au sien, deux communications, l'une sur le dosage de la matière albuminoïde du lait, l'autre sur le dosage de la caséine dans le fromage.

Ces travaux ont été publiés dans ce Recueil (1906, p. 205 et 363).

Il résulte de la discussion qui a suivi ces diverses communications que le dosage de la caséine présente un grand intérêt dans l'analyse du lait, et qu'il est regrettable que, dans la plupart des analyses actuelles, cet intéressant élément d'appréciation soit dosé par différence, c'est-à-dire accumule sur lui toutes les erreurs qui ont pu être commises dans le dosage des autres éléments.

M. Bruno a fait une communication sur le calcul du mouillage et de l'écrémage du lait.

M. André a fait, au nom de M. le baron Peers, une communication sur le lait tel qu'il devrait être livré à la consommation. Les conclusions de M. Peers, relatives à l'organisation des sociétés de laiteries, à la répression des fraudes et à l'utilité de définir le lait de bonne qualité, ont été adoptées par la section.

M. de Raczkowski a fait, en collaboration avec M. Chassevant, un rapport sur les procédés d'analyse du lait. Ces auteurs donnent la préférence à deux méthodes : celle du Laboratoire municipal de Paris et celle de M. Bordas.

MM. Paruit et Dupré ont fait un rapport sur les dangers que présente la mauvaise alimentation des vaches laitières au point de vue de la qualité du lait.

Ils ont formulé les conclusions suivantes :

1° Que tous les sujets destinés à la production du lait soient reconnus indemnes de tuberculose par l'examen clinique et par l'épreuve de la tuberculine, qui devra être généralisée et rendue obligatoire ;

2° Qu'il soit interdit de faire usage de pulpes ensilées et de drèches de liquides de distillerie pour l'alimentation des vaches laitières.

Ces vœux ont été adoptés.

M. Bordas a rappelé à ce sujet que M. Ch. Girard a signalé il y a longtemps le danger que présente l'emploi des drèches dans l'alimentation des vaches laitières.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du soufre libre. — M. E. BERGER (*Comptes rendus* du 24 décembre 1906). — L'auteur effectue l'attaque du soufre au moyen d'AzO^3H fumant, additionné d'un peu de KBr ; le brome mis en liberté dissout le soufre, et le bromure de soufre est décomposé immédiatement par l'excès d'acide. Ce réactif agit à froid.

Mode opératoire. — On place dans une petite capsule la matière à doser, contenant de 0gr.1 à 0gr.2 de soufre ; on ajoute 10 cc. d'AzO^3H fumant, et l'on y projette 0gr.5 à 1 gr. de KBr pur ; au bout de quelques minutes, on évapore à siccité au bain-marie ; on reprend deux ou trois fois par quelques cc. d'HCl, en évaporant chaque fois ; on redissout dans l'eau, et l'on dose SO^4H^2 dans la solution ainsi obtenue.

Séparation du baryum, du strontium et du calcium. — MM. CARON et RAQUET (*Bulletin de la Société chimique du Nord de la France,* 1906, p. 105). — Après avoir passé en revue les divers procédés employés pour séparer le baryum, le strontium et le calcium, les auteurs font remarquer que la méthode qu'ils préconisent se rapproche par certains points de celle qu'a décrite M. Baubigny en 1895, mais ils ont évité les inconvénients que celle-ci présente.

Le principe de leur procédé consiste à éliminer successivement le baryum par un chromate en milieu acétique, le strontium par un chromate neutre en milieu alcoolique et à caractériser le calcium, en milieu ammoniacal et alcoolique, à l'aide du ferrocyanure de potassium, le ferrocyanure double de potassium et de calcium étant à peu près insoluble dans un milieu ammoniacal, surtout en présence de l'alcool.

Mode opératoire. — Comme dans la marche classique, on commence par précipiter les métaux alcalino-terreux à l'état de carbonates par le carbonate d'ammonium, en présence du chlorure d'ammonium, afin d'éviter la précipitation du magnésium. Au lieu de traiter ces carbonates par l'acide chlorhydrique, d'évaporer cet acide ou d'en éliminer l'excès par l'addition d'un acétate alca-

lin, les auteurs dissolvent immédiatement les carbonates dans l'acide acétique, dont un excès ne présente aucun inconvénient; ils portent la solution à l'ébullition, afin d'éliminer CO^2 ; ils ajoutent un excès (4 à 5 cc. environ) d'une solution de bichromate d'ammonium acétique, obtenue en faisant dissoudre dans l'eau 100 gr. de ce sel exempt de sulfate et de chaux et en ajoutant, d'abord de l'ammoniaque pure à 22° Baumé jusqu'à teinte jaune (il en faut à peu près 70 à 75 cc.), puis 50 cc. d'acide acétique cristallisable, et complétant un litre. Après addition de la solution de bichromate d'ammonium acétique, le chromate de baryum est précipité; on l'élimine par filtration. A la liqueur, qui doit être rouge-orangé et ne plus précipiter par le bichromate d'ammonium acétique, on ajoute de l'ammoniaque pure non carbonatée, de manière à transformer le bichromate en chromate neutre; on verse l'alcali jusqu'à teinte jaune pâle, puis encore une dizaine de gouttes, de façon à se trouver en milieu ammoniacal. Les liqueurs assez concentrées en sel de strontium donnent immédiatement un précipité de chromate de strontium ; on achève la précipitation par addition d'un volume d'alcool à 60-70°. Le chromate de calcium ne se précipite pas, car il faudrait, pour le précipiter, employer de l'alcool plus fort. On filtre pour séparer le chromate de strontium formé, et l'on ajoute au filtratum une solution de ferrocyanure de potassium (environ 2 gouttes par cc.) ; il se forme un ferrocyanure double de potassium et de calcium, qui n'apparaît que sous l'influence de la chaleur, si la liqueur ne contient que des traces de calcium ; il faut alors, avant de chauffer, ajouter un peu d'ammoniaque, pour éviter la transformation du ferrocyanure en ferricyanure ; l'alcool, l'ammoniaque, les sels ammoniacaux qui se trouvent dans le liquide favorisent la formation du précipité.

On pourrait encore déceler le calcium au moyen de l'oxalate d'ammonium dans les liqueurs débarrassées du chromate de strontium, mais le ferrocyanure de potassium est préférable.

Par ce procédé, la détermination du baryum est facile en présence de fortes proportions de strontium et de calcium.

Lorsqu'on peut opérer directement sans passer par la formation des carbonates, la sensibilité est encore plus grande ; on peut déceler une partie de chlorure de baryum en présence de 8.000 parties de chlorure de strontium.

M. Wavelet a préconisé le chromate de strontium pour précipiter les petites quantités de sels de baryum qui existent à l'état d'impureté dans les sels de strontium employés en médecine, et il a pensé que le chromate de strontium était préférable à l'acide hydrofluosilicique, au bichromate de potasse et au sulfate de strontium pour précipiter le baryum. MM. Caron et Raquet ont constaté que les chromates alcalins, en milieu acétique, sont deux fois plus sensibles que le chromate de strontium.

Il est plus difficile de séparer de petites quantités de strontium en présence de fortes proportions de baryum, la formation du précipité de chromate de baryum entraînant parfois celle du chromate de strontium. En opérant comme il a été dit, c'est-à-dire en milieu fortement acétique, en présence d'un excès de chromate d'ammonium et à l'ébullition, on parvient à déceler nettement le strontium en présence de 125 fois plus de baryum.

De fortes proportions de calcium ne gênent pas les recherches de faibles quantités de strontium, mais il faut éviter des réactifs carbonatés, lesquels donneraient lieu à la formation de carbonate de chaux, qui pourrait être pris pour du chromate de strontium. Il est vrai qu'on distinguerait facilement le précipité de carbonate de chaux au moyen de l'acide sulfurique.

Quant à la détermination du calcium, elle est possible en présence de fortes proportions de baryum et de strontium. La réaction par le ferrocyanure de potassium est tellement sensible qu'en faisant dissoudre les carbonates et en filtrant le chromate de baryum sur des filtres ordinaires, on peut trouver du calcium alors que la liqueur primitive n'en contenait pas. Il faut donc se servir de filtres lavés à l'acide.

Dosage des nitriles et des carbylamines. — M. GUILLEMARD (*Comptes rendus* du 24 décembre 1906). — L'auteur a étudié l'action des agents d'alcoylation sur les cyanures, et il a recherché les méthodes analytiques propres à doser les mélanges de nitriles et de carbylamines qui se forment dans les réactions ci-dessus.

L'auteur indique trois procédés permettant d'effectuer ces dosages.

Le premier, signalé par M. A. Gautier, consiste à faire agir les acides minéraux à froid ; les nitriles ne sont pas attaqués, tandis que les carbylamines sont décomposées avec formation de formiates des amines correspondantes. Il suffit donc, pour séparer les deux isomères, d'additionner leur mélange de SO^4H^2 dilué et de distiller jusqu'à disparition de toute odeur de carbylamine ; le nitrile distille seul ; l'azote de la carbylamine est intégralement retenu ; on le dose en le faisant passer à l'état d'AzH^3, par ébullition prolongée en présence de SO^4H^2 concentré. Quant au nitrile, on l'hydrolyse en le chauffant en tube scellé à 150° pendant 3 heures en précence de SO^4H^2 à 50 p. 100 ; il suffit ensuite d'effectuer un dosage d'AzH^3.

Le second procédé imaginé par l'auteur consiste à faire agir à froid le brome ou les hypobromites alcalins, qui décomposent complètement les carbylamines eu dégageant leur carbone bivalent sous forme de CO^2. Les nitriles ne sont pas attaqués. Il suffit donc de doser CO^2 formé.

Enfin, l'auteur a observé que les carbylamines décomposent à froid les solutions d'acide oxalique avec mise en liberté de volumes égaux de CO^2 et CO. Les nitriles ne réagissent pas. Le dosage des carbylamines est donc, dans ce cas encore, ramené à un dosage de CO^2.

Observations critiques sur la diagnose cristallographique du beurre. — M. le Dr P. A. LEGROS (*Revue internation. des falsifications et d'analyse des matières alimentaires*, 1906, p. 159). — Voici les conclusions de ce travail :

1° Il n'existe pas de caractères optiques définis et invariables, permettant d'identifier à coup sûr le beurre naturel, à l'exclusion d'autres produits alimentaires gras.

2° Les cristaux du beurre fondu ne possèdent pas une configuration et des propriétés cristallographiques de spécificité indiscutable, attendu qu'ils ne fournissent pas toujours, et seuls parmi les corps gras, des sphérules cristallines d'aspect particulier, donnant la croix de Saint-André à la lumière polarisée.

3° Les cristaux secondaires et autres du beurre n'ont pas une morphologie exclusive de celle d'autres agglomérats cristallins, appartenant à des matières grasses autres que le beurre naturel.

Si donc on admet qu'un beurre frais a pu être mélangé d'un beurre plus ou moins altéré ou préalablement soumis à la fusion, la présence de cristaux non conformes au type primaire à croix de Saint-André, dans la texture du mélange, ne paraît pas de nature à permettre d'affirmer, sans risques d'erreur, une falsification par des matières grasses étrangères.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

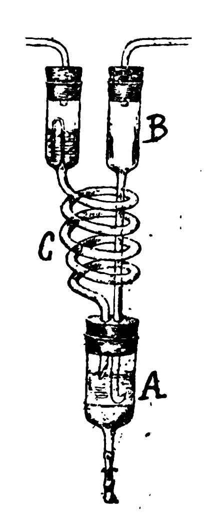
Réaction microchimique du cuivre. — MM. MEERBURG et FILIPPS (*Chemische Weekblad*, 1905, p. 641). — D'après l'auteur, le chlorure de cæsium permet de caractériser 0 milligr. 0001 de cuivre ; il se produit des cristaux rouges en forme d'aiguilles ou de prismes hexagonaux constitués par un chlorure double de cuivre et de cæsium.

En augmentant la dose de chlorure de cæsium, on obtient des cristaux jaunes, qui deviennent rouges par addition d'un peu de chlorure de cuivre.

La présence du cobalt et du fer nuit à la netteté de la réaction ; le plomb et le bismuth n'exercent aucune influence.

Dosage de l'acide carbonique et du carbone. — MM. J. Mc FARLANE et A. W. GREGORY (*Chemiker Zeit.*, *Rep.*

1906, p. 350). — Les auteurs emploient la méthode à l'hydrate de baryte pour absorber CO^2 et se servent de l'appareil figuré ci-contre. A la partie inférieure du petit vase A se trouve un tube auquel est adapté un tuyau de caoutchouc muni d'une pince. Le fond du vase est tapissé de coton de verre, que recouvre un peu d'amiante ; à sa partie supérieure, le vase porte un bouchon en caoutchouc à deux trous ; par un de ces trous passe le tube B, qui est légèrement courbé à sa partie inférieure, et par l'autre passe le tube en spirale C, qui est recourbé en forme d'U à sa partie supérieure. Avant de mettre l'appareil en communication avec le tube à combustion, on chasse l'air par un courant d'air exempt de CO^2 ; puis. par B, on fait entrer une quantité mesurée d'hydrate de baryte titrée, de telle façon que A et une partie de la spirale C soient remplis ; en même temps on fait passer un courant d'air exempt de CO^2, qui fait passer une partie de la solution de baryte de la spirale par le tube en U dans la partie supérieure de C.



Lorsque cette manipulation est terminée, on fait entrer CO^2 ; lorsque ce gaz est absorbé, on laisse écouler la solution de baryte (en ouvrant la pince en A) ; on lave à l'eau chaude et l'on titre l'excès de baryte par une solution décinormale de SO^4H^2 en présence de la phénolphtaléine.

La quantité de baryte trouvée, retranchée de la quantité initiale, donne la quantité absorbée par CO^2. Comme contrôle, le carbonate de baryte formé, qui reste sur l'amiante, est dissous dans HCl, et l'on dose la baryte à l'état de sulfate.

Au lieu de baryte, on peut employer une solution ammoniacale de chlorure de baryum. L. G.

Analyse du zinc industriel. — M. J. U. C. (*Ingenieria*, 1906, p. 351). — Pour l'analyse complète du zinc métallique, on emploie un appareil composé d'un matras d'Erlenmeyer de 750 cc., muni d'un bouchon à deux trous, portant un tube de sûreté et un tube de dégagement, ce dernier se rendant dans un autre matras analogue de 90 à 100 cc., en communication lui-même avec l'atmosphère.

On introduit dans le premier matras 100 gr. de métal et 200 cc. d'eau, et dans le deuxième 10 cc. d'une solution contenant 7 gr. de brome et 7 gr. de soude caustique par litre.

Dans le premier matras, on verse peu à peu SO^4H^2 concentré,

et, lorsque le zinc est dissous, on filtre le liquide en lavant le résidu spongieux qui reste sur le filtre jusqu'à élimination de SO^4H^2.

Dans le liquide filtré et les eaux de lavage, on détermine le fer par le permanganate de potassium.

Dosage du plomb. — Le résidu spongieux est attaqué par AzO^3H ; le plomb se dissout ; s'il laisse un résidu insoluble, constitué par de l'étain ou de l'antimoine sous forme d'oxydes, on filtre ; on mélange avec 12cc. de SO^4H^2 à 30 p. 100 ; on évapore jusqu'à fumées blanches ; on laisse refroidir ; on filtre le sulfate de plomb, et l'on continue comme d'ordinaire.

Dosage de l'antimoine. — La solution sulfurique est traitée par l'hydrogène sulfuré, et l'on fait digérer le précipité à froid pendant 24 heures dans une solution de sulfure de sodium ; on filtre, et l'on précipite par SO^4H^2 le sulfure d'antimoine ; on laisse déposer ; on filtre ; on lave, et le sulfure est dissous dans HCl concentré, en faisant bouillir pour chasser H^2S ; on ajoute 15 à 20cc. d'HCl dilué, et l'on dose l'antimoine à l'ébullition par le bromate de potassium, en employant l'indigo comme indicateur de la réaction finale.

Dosage du bismuth et du cuivre. — Le résidu insoluble dans le sulfure de sodium est traité par AzH^3 et le carbonate d'ammoniaque, afin de doser le bismuth et le cuivre, comme de coutume.

Le bismuth est séparé sous forme de carbonate et pesé sous forme d'oxyde ; la solution filtrée, additionnée de cyanure de potassium, est traitée par H^2S pour précipiter le cadmium, s'il y en a, et, après filtration, le cuivre est précipité par réacidulation par SO^4H^2.

Dosage de l'arsenic. — Ce dernier est déterminé dans la solution bromo-sodique que contient le petit matras. P. T.

Recherche des azotates dans les iodures alcalins. — M. BARONI (*Giornale di farmacia di Torino*, 1906, p. 152). — La méthode habituelle de recherche des azotates dans les iodures alcalins consiste à traiter la solution d'iodure par l'hydrogène naissant résultant de l'action du zinc sur une solution alcaline ; un dégagement d'ammoniaque indique la présence d'AzO^3H. L'inconvénient de cette méthode consiste en ce que les lessives alcalines absorbent facilement l'ammoniaque et peuvent donner la réaction ci-dessus en l'absence de nitrates. On évite cette cause d'erreur en opérant comme il suit : 1 gr. de l'iodure à essayer est dissous dans l'eau et précipité par une quantité suffisante d'une solution de chlorure mercurique à 5 p. 100 ; dans la solution filtrée, on décèle AzO^3H avec le sulfate ferreux ou la diphénylamine. Il faut au préalable s'assurer de l'absence d'iodate.

A. D.

Eau oxygénée. — C.-H. LAWALL (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 699). — L'acétanilide est employée comme agent de conservation de l'eau oxygénée, à laquelle elle communique à la longue une odeur de nitrobenzine. Pour la rechercher, il suffit d'agiter 25cc. d'eau oxygénée avec quelques cc. de chloroforme ; on évapore le chloroforme à siccité, et l'on effectue sur le résidu la réaction de l'isonitrile. A. D.

Formaldoxime indicateur dans le dosage du sucre par la liqueur cupro-potassique. — M. GRIGGI (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 123). — M. Griggi recommande le réactif de Bach, la formaldoxime, comme pouvant servir d'indicateur, en présence d'un alcali, dans le dosage du sucre par la liqueur cupro-potassique.

Pour préparer ce réactif, on dissout 6gr.95 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'eau, et l'on ajoute à la solution ainsi obtenue 5 gr. de potasse caustique en solution et 7gr 25 de formaldéhyde en solution à 40 p. 100 ; on complète ensuite 100 cc. En présence des solutions de sel de cuivre même diluées, il se produit une coloration violette.

Dosage de la strychnine. — MM. WEBSTER et PURSEL (*American Druggist*, 1906, p. 362). — Après avoir extrait le résidu d'alcaloïdes bruts dans une préparation de noix vomique, on doit le dissoudre dans 15 cc. de SO^4H^2 à 3 p. 100 ; à cette solution on ajoute 3 cc. d'un mélange à volumes égaux d'AzO^3H (D = 1,4) et d'eau distillée et 1 cc. d'une solution aqueuse d'azotite de sodium à 5 p. 100 ; on agite et on laisse au repos pendant trente minutes exactement, en agitant doucement de dix minutes en dix minutes ; la solution est alors rendue alcaline, et le traitement est ensuite continué par le chloroforme suivant la méthode ordinaire. A. D.

Dosage du tannin dans le vin. — M. P. FELDMANN (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 258). — L'auteur a modifié la méthode de Neubauer-Löwenthal en remplaçant le permanganate de potasse par une solution titrée d'hypochlorite de calcium.

Ce dernier ne réagit pas sur l'alcool, ni sur la glycérine, ni sur d'autres produits organiques ; à ce titre, ce procédé est très pratique pour doser le tannin dans le vin et rend inutile une distillation préalable de ce liquide.

Pour préparer la solution d'hypochlorite, on prend 12gr.5 de ce sel, qu'on dissout dans l'eau, et l'on amène à 100cc. On prend 10cc. de vin, qu'on étend à 190 cc. ; on ajoute 2 cc. d'une solution d'indigo à 0gr.5 p. 100 et 2cc. de SO^4H^2 à 20 p. 100 ; le mélange est titré par l'hypochlorite. On reprend à nouveau 10 cc. de vin ;

on ajoute 30 cc. d'eau et 0 gr. 3 environ de noir animal; on chauffe au bain-marie pendant quelques instants; le noir retient le tannin; on filtre; on lave à l'eau chaude, jusqu'à ce que le filtratum ait un volume de 200 cc.; on ajoute la solution d'indigo, puis SO^4H^2, et l'on titre à nouveau avec l'hypochlorite de calcium; la différence entre les deux titrages donne le tannin.

La solution d'hypochlorite est d'abord titrée avec du tannin pur. Lorsqu'il s'agit de doser le tannin dans d'autres substances, on opère de la même façon, mais, pour le deuxième titrage, on enlève le tannin au moyen de la poudre de peau. L. G.

BIBLIOGRAPHIE

Les aliments. — *Analyse, expertise, valeur alimentaire*, par A. Balland, ancien pharmacien principal au laboratoire des expertises du Comité de l'intendance. 2 volumes de 940 pages (J. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille); prix : 20 fr. — Ainsi que le déclare l'auteur dans sa préface, cet ouvrage n'est pas un traité des aliments; c'est un exposé méthodiquement coordonné de ses travaux sur l'alimentation de l'homme et du cheval, pendant une trentaine d'années. M. Balland s'est adonné à l'étude de ces questions, et il a pu réunir un grand nombre de documents précieux pour les chimistes. Les praticiens et les experts spécialisés dans les industries de la meunerie, de la boulangerie, de l'épicerie, de la laiterie, des conserves alimentaires, des fourrages, y trouveront d'abondants matériaux qu'ils pourront utiliser en toute confiance. Tous les produits que M. Balland a utilisés pour ses expériences sont, en effet, d'origine certaine, et, pour obtenir des résultats comparables, il a toujours employé les mêmes méthodes analytiques, qui sont décrites au début de son livre.

Le premier volume est consacré aux céréales et aux produits provenant des céréales (farines, pains, pâtisseries).

Le second volume est consacré aux légumes, fruits, viandes, laitages, conserves, boissons, fourrages. Ce volume se termine par une étude intéressante et documentée sur le phosphore et le soufre dans les aliments.

Les huiles et les graisses d'origine animale, par J. Fritsch, ingénieur-chimiste. (Desforges, éditeur, 29, quai des Grands Augustins, Paris). — Prix : 10 fr. broché; 11 fr. relié percaline. — L'étude des huiles et graisses d'origine végétale présente un grand intérêt au point de vue de leur fabrication et au point de vue de leurs applications industrielles. Si la fonte et le raffinage des suifs sont connus dans leurs grandes lignes, il n'en est pas de même des autres corps gras, tels que le suif d'os, le suint de laine, la lanoline, les dégras, les huiles de poissons, etc., qui sont peu connus et auxquels les ouvrages existant ne consacrent que de courtes notices.

M. Fritsch comble donc une lacune en publiant un ouvrage contenant des monographies complètes des diverses graisses d'origine animale et mentionnant les appareils employés pour leur traitement.

Le livre que nous signalons contient dix chapitres ; dans le premier, l'auteur traite des principaux éléments des corps gras ; le deuxième et le troisième chapitres sont consacrés aux huiles d'animaux terrestres et marins ; le quatrième est consacré aux suifs et le cinquième au suif d'os ; la graisse de laine, la graisse d'Yorkshire, la lanoline, la graisse de foulon, les dégras font l'objet des sixième et septième chapitres ; le huitième chapitre est consacré à l'analyse des dégras ; dans le neuvième, l'auteur traite de l'analyse des huiles et des graisses. Le dixième chapitre est réservé aux brevets récents relatifs aux huiles et aux graisses.

L'Hygiène du travail dans les établissements industriels et commerciaux, par L. GRILLET, inspecteur du travail dans l'industrie (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Les deux aide-mémoire précédemment publiés par M. Grillet, *Législation des accidents du travail*, *Réglementation du travail dans les établissements industriels*, forment un exposé très complet, très judicieux et très clair des deux points de la législation du travail qui intéressent le plus le monde industriel : d'une part, les responsabilités des accidents dont les ouvriers sont victimes dans leur travail, d'autre part, les prescriptions législatives et réglementaires qui régissent le travail, spécialement en ce qui concerne l'admission des enfants, l'apprentissage, le travail de nuit, le repos hebdomadaire, la durée du travail, les tolérances et dérogations dont peuvent bénéficier les industriels, l'inspection du travail, etc.

L'auteur a pensé qu'il était nécessaire de compléter ce *Code du travail* et d'étudier les prescriptions et les dispositifs d'hygiène et de sécurité applicables à tous les établissements industriels et commerciaux.

Le présent aide-mémoire traite donc de l'*Hygiène du travail*. Venant après les excellents ouvrages de Freycinet, Layet, Proust, Napias et Poincaré, il était parfaitement inutile qu'il fût un traité complet d'hygiène publique et privée ; au contraire, l'auteur a pensé qu'il répondrait mieux aux nécessités qui ont déterminé sa publication, s'il était exclusivement un traité théorique et pratique d'hygiène industrielle ; s'il indiquait, à la fois, aux ingénieurs, aux chefs d'entreprise, les prescriptions d'hygiène déterminées par les règlements, et les dispositifs divers permettant de les appliquer.

Après un aperçu historique sur la législation du travail et l'examen des prescriptions d'hygiène visant l'emploi des femmes et des enfants, l'auteur arrive à l'étude de l'hygiène générale des ateliers, qui forme dans l'ouvrage un commentaire très complet de la loi du 11 juillet 1903, des neuf premiers articles du décret du 29 novembre 1904, etc.

Dans les deux premiers chapitres, M. Grillet traite de l'assujettissement des établissements et de la procédure appliquée par l'Inspection du travail ; successivement il passe en revue les causes de viciation de l'air, la propreté des locaux de travail, la désinfection, l'évacuation des eaux résiduaires (puits perdus, puisards, puits absorbants, éviers, etc.), les travaux dans les égouts, etc., les cabinets d'aisances (water-closet, fosse septique), l'aération, le chauffage ; l'évacuation

des vapeurs et des gaz, des buées, des poussières, des fumées et produits divers ; l'installation des filtres à poussières et séparateurs, la pulvérisation en vase clos de substances toxiques, la ventilation des ateliers, l'humidification des salles de filatures, l'hygiène individuelle des ouvriers.

Enfin, dans un dernier chapitre, il étudie les prescriptions spéciales applicables à l'emploi de la céruse, aux fabriques de vert de Schweinfürt, à l'industrie de la poterie d'étain, à la manipulation du linge sale et au couchage du personnel.

Cet aide-mémoire, illustré par plusieurs clichés d'appareils et d'installations diverses, constitue le guide nécessaire de tout industriel soucieux d'appliquer, dans ses ateliers et sans dépenses exagérées, les prescriptions réglementaires d'hygiène industrielle.

La sécurité du travail dans les établissements industriels et commerciaux, par L. Grillet, inspecteur du travail dans l'industrie (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Cet aide-mémoire forme le quatrième et dernier volume de la série consacrée par l'auteur à l'étude de la législation du travail ; il constitue en même temps la suite naturelle et nécessaire du volume précédent : *L'Hygiène du travail.*

Pour ces deux volumes, M. Grillet n'a pas cru qu'il était suffisant d'indiquer aux ingénieurs, aux industriels, les prescriptions législatives et réglementaires visant l'hygiène et la sécurité du travail ; il a pensé qu'il était en outre indispensable de leur indiquer les moyens de les appliquer.

Ce volume contient donc la description des principaux appareils de protection et dispositifs de sécurité consacrés par l'expérience ou qui ont été suggérés à l'auteur par le souci de concilier la sécurité et la santé du travailleur avec les nécessités industrielles. En les signalant, M. Grillet a surtout tenu compte de leur efficacité, de leur prix de revient et de la commodité de leur emploi ; il a, en outre, voulu donner à tout industriel le moyen de les faire appliquer, sans études préparatoires, dans ses ateliers.

Après avoir passé en revue tous les travaux qui sont interdits aux enfants et aux femmes, l'auteur étudie successivement l'isolement des moteurs, les passages entre les machines, l'établissement des escaliers, la protection des puits, trappes, échafaudages, ponts volants, l'installation des monte-charges et ascenseurs, la protection des cylindres et cônes de friction, des bielles, manivelles, arbres, poulies, courroies, engrenages, volants, la protection des scies diverses, dégauchisseuses, raboteuses, toupies, etc., des meules-émeri, le maniement des courroies, la mise en train et l'arrêt des machines, les dispositifs d'arrêt des moteurs et de débrayage des machines, le nettoyage, le graissage et les réparations, les précautions contre l'incendie, l'isolement des appareils électriques, etc.

Un grand nombre de figures illustrent cet ouvrage, qui doit entrer dans la bibliothèque de tous les chefs d'exploitation du commerce et de l'industrie que ne laissent pas indifférents les soucis de la santé et de la sécurité de leur personnel.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse. — 2e série, no 4, octobre 1906. — Ce *Bulletin* est divisé, comme les précédents, en trois parties : la première, consacrée aux travaux scientifiques, renferme des recherches sur la formation, la distribution et la circulation des produits odorants chez les plantes ; la deuxième partie, revue industrielle, renferme d'intéressants renseignements sur la situation du marché commercial des diverses essences ; enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et huiles essentielles.

Epuration biologique intensive des eaux résiduaires, par F. Baucher. 1 brochure de 61 pag. (Vigot frères, éditeurs, 23, place de l'Ecole-de-Médecine). — L'auteur, à qui l'on doit déjà d'intéressantes recherches sur la solubilisation ammoniacale et l'oxydation nitrique des matières organiques en bassins fermés recevant des eaux d'égout, étudie dans cette brochure l'application du procédé dit *septic tank* avec fosse septique automatique et lits bactériens Ce procédé y est soigneusement étudié aux points de vue physique, mécanique, chimique et bactériologique.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté ministériel fixant les méthodes que devront suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des alcools, eaux-de-vie et liqueurs.

Alcools et eaux-de-vie.

Titre alcoolique. — On détermine le titre alcoolique *apparent* en notant les indications données par le thermomètre et l'alcoomètre. On a amené. au préalable, le liquide à une température aussi voisine que possible de 15°. On se reporte ensuite aux tables de Gay-Lussac pour faire la correction de température.

Pour déterminer le titre alcoolique *réel*, on distille 250 cc. de liquide, mesurés à une température aussi voisine que possible de 15°. Si le titre alcoolique de l'alcool à examiner atteint ou dépasse 65°, on en prend seulement 200 cc ,et l'on ajoute 50 cc. d'eau ; si le titre alcoolique est inférieur à 50°, on distille 275 cc. ; on en recueille 250, et l'on retranche 1/10 du chiffre trouvé ; on opère la réfrigération au moyen d'un serpentin en étain pur, ayant au moins 1 mètre de longueur et refroidi au moyen d'un courant continu d'eau froide. Le distillatum est recueilli dans un ballon jaugé de 250 cc., dans lequel on place 10 cc. d'eau. A l'extrémité du tube du réfrigérant, on ajuste, au moyen d'un caoutchouc, un tube de verre qui vient plonger dans l'eau placée au fond du ballon, de manière à assurer la condensation des produits de tête, notamment des aldéhydes. Lorsque les premières portions sont condensées, et au fur et à mesure que le ballon se remplit, on abaisse ou l'on incline le ballon récepteur, de manière que le tube ne plonge pas dans le liquide distillé. On pousse la distillation aussi loin

que possible. On amène à 250 cc. le volume du distillatum, et l'on prend son titre alcoolique.

Extrait sec. — 25 cc. d'eau-de-vie, placés dans un vase en verre à fond plat, sont évaporés au bain-marie ; on chauffe pendant trois heures, et l'on pèse.

On peut vérifier le titre alcoolique réel en employant la formule de M. Blarez.

Soit : A le titre alcoolique *réel* ;
a le titre alcoolique *apparent* ;
E la teneur en extrait sec par litre.

$$A = a + E \times \alpha$$

Voici les valeurs de α établies par M. Blarez :

Titre alcoolique	Valeur de α.
25	0.35
30	0.30
35	0.28
40	0.25
45	0.223
50	0.20
55	0.179
60	0.16
70	0.151
80	0.125

Si l'extrait renferme de la glycérine, il y a lieu de modifier le coefficient α en le divisant par 1.05.

On fait un examen sommaire de l'extrait et on le goûte ; on se rend compte ainsi de la présence dans celui-ci de sucres, de tannins, de glycérine, de substances diverses (aromatiques, pimentées, etc.).

Acidité totale. — 25 cc. d'alcool ou d'eau-de-vie sont placés dans un large vase de verre à fond plat ; on ajoute 5 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 p. 100, et l'on titre au moyen de la potasse N/20 ; soit n le nombre de cc. de liqueur titrée employée, $n \times 0,12$ donne l'acidité par litre exprimée en acide acétique.

Si l'alcool ou l'eau-de-vie renferme une quantité sensible d'acide carbonique en solution, il faut, avant de faire le dosage, faire bouillir au réfrigérant ascendant.

Si le liquide est très coloré, comme c'est le cas pour les rhums, on prépare, dans un vase identique à celui où l'on a placé l'eau-de-vie, une solution aqueuse teintée au moyen d'une quantité convenable de brun Bismark, et l'on peut ainsi, par comparaison, se rendre compte du moment où se produit le virage de l'indicateur.

Acidité fixe. — Dans un vase de verre, on met 25 cc. d'eau-de-vie ; on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'il reste environ 5 cc., et l'on termine l'évaporation dans le vide, comme pour les vins ; on redissout le résidu dans l'eau, et on le titre comme dans l'essai précédent.

Dosage des impuretés par fonctions. — Ces dosages s'effectuent sur les alcools amenés à 50° ou les eaux-de-vie distillées et amenées également à 50° ; on se sert dans ce but du liquide provenant de la distilla-

tion et ayant servi à déterminer le degré alcoolique réel. Si le degré alcoolique de ce liquide est supérieur à 50°, on le dilue avec de l'eau ; si, au contraire, il est inférieur à 50°, on y ajoute de l'alcool pur à 95° en quantité déterminée ; il faut, dans ce dernier cas, tenir compte ultérieurement de la proportion d'alcool ajouté.

Exemple. — Une eau-de vie marque 30° ; on en distille 275 cc., et l'on recueille 250 cc. ; ce distillatum marque 33° ; il faut donc ajouter à 100 cc. 36 cc. d'alcool pur à 95°, ce qui donnera un volume de 134 cc. 3 (voir tables ci après). Tous les nombres obtenus en employant les coefficients ou les tables qu'on trouvera plus loin (et qui donnent la proportion des diverses substances en grammes par hectolitre d'alcool à 100°) doivent donc, dans ce cas, être divisés par 1,343.

Tableau donnant les volumes d'alcool à 95° à ajouter à 100 volumes d'alcool titrant moins de 50° pour obtenir de l'alcool à 50°.

Degré alcoolique	Volume d'alcool à 95° à ajouter	Volume final obtenu	Degré alcoolique	Volume d'alcool à 95° à ajouter	Volume final obtenu
30° . . .	42.2	140.2	41° . . .	19.2	118.5
31° . . .	40.1	138.2	42° . . .	17.1	116.4
32° . . .	38.0	136.3	43° . . .	14.9	114.4
33° . . .	36.0	134.3	44° . . .	12.8	112.4
34° . . .	33.9	132.4	45° . . .	10.7	110.3
35° . . .	31.8	130.4	46° . . .	8.6	108.2
36° . . .	29.7	128.4	47° . . .	6.4	106.2
37° . . .	27.6	126.5	48° . . .	4.3	104.1
38° . . .	25.5	124.5	49° . . .	2.1	102.0
39° . . .	23 4	122.5	50° . . .	0	100.0
40° . . .	21.3	120.5			

Tableau donnant les volumes d'eau à ajouter à 100 volumes d'alcool titrant plus de 50°.

Degré alcoolique	Volume d'eau à ajouter	Degré alcoolique	Volume d'eau à ajouter
100°	107.4	86°	76.0
99°	105.6	85°	73.8
98°	102.7	84°	71.7
97°	100.4	83°	69.5
96°	98.1	82°	67.4
95°	95.9	81°	65.2
94°	93.6	80°	63.1
93°	91.4	79°	60.9
92°	89.2	78°	58.8
91°	87.0	77°	56.7
90°	84.8	76°	54.5
89°	82.6	75°	52.4
88°	80.4	74°	50.3
87°	78.2	73°	48.1

Degré alcoolique	Volume d'eau à ajouter	Degré alcoolique	Volume d'eau à ajouter
—	—	—	—
72°	46.0	60°	20.8
71°	43.9	59°	18.7
70°	41.8	58°	16.6
69°	39.7	57°	14.5
68°	37 6	56°	12.4
67°	35.4	55°	10.4
66°	33.3	54°	8.3
65°	31.2	53°	6.2
64° . . .	29 1	52°	4.1
63° . . .	27.0	51°	2.1
62°	25.0	50° . . .	0.0
61°	22.9		

Dosage des aldéhydes. — *a. Dosage colorimétrique.* — On prépare une solution titrée d'aldéhyde éthylique pur renfermant 1 décigr. de ce corps par litre d'alcool pur à 50° et une solution de bisulfite de rosaniline.

Solution titrée d'aldéhyde éthylique. — On purifie d'abord de l'aldéhydate d'ammoniaque pur du commerce, en le broyant, à plusieurs reprises, dans un mortier avec de l'éther anhydre et en décantant chaque fois ce dissolvant. On fait ensuite sécher l'aldéhydate à l'air libre, puis dans le vide sur l'acide sulfurique.

On pèse 1 gr. 386 d'aldéhydate sec (cette quantité correspond à 1 gr. d'aldéhyde) ; on introduit la matière dans un petit ballon jaugé de 100 cc., et l'on fait dissoudre à froid dans environ 50cc. d'alcool pur à 95° ; lorsque la solution est opérée, on ajoute 22 cc.7 d'acide sulfurique normal dans l'alcool pur à 95° ; il se produit aussitôt un précipité de sulfate d'ammoniaque ; on complète le volume de 100 cc. avec l'alcool pur à 95° ; puis on ajoute, en plus, 0 cc.8 d'alcool, de manière à compenser le volume occupé par le sulfate d'ammoniaque formé (il se produit, en effet, 1 gr. 50 de sulfate d'ammoniaque, dont la densité est de 1.76) ; on agite ; on laisse déposer jusqu'au lendemain, et l'on filtre ; on a ainsi une solution d'aldéhyde à 1 p. 100 dans l'alcool pur à 95° ; on la dilue ensuite avec la quantité d'eau et la quantité d'alcool pur à 50° nécessaires pour obtenir une solution à 100 milligr. par litre d'alcool à 50°.

Bisulfite de rosaniline. — Dans un ballon jaugé de 250 cc., on verse :

Solution de fuschine au 1/1000 dans l'alcool pur à 95°.	30 cc.
Bisulfite de soude à 36° Baumé	15 —
Eau	30 —

On bouche ; on agite ; on laisse reposer pendant une heure. Au bout de ce temps, on ajoute : 15 cc. d'acide sulfurique au tiers, puis on complète 250 cc. avec l'alcool pur à 50°.

Cette solution est légèrement colorée lorsqu'elle vient d'être préparée ; elle se décolore complètement au bout de quelque temps.

Le bisulfite de rosaniline se conserve mieux lorsqu'il est préparé en solution alcoolique qu'en solution aqueuse.

b. Mode opératoire. — On emploie des tubes à essai de 20cc. de

capacité, bouchés à l'émeri et portant un trait de jauge de 10cc. ; on introduit dans un tube 10cc. de solution d'aldéhyde type à 0,100 par litre, et, dans un autre, 10cc. de l'alcool à essayer (distillé et amené à 50°) ; on ajoute dans chaque tube 4cc. de réactif bisulfite de rosaniline ; on agite, et l'on attend pendant vingt minutes ; au bout de ce temps, on procède à l'essai colorimétrique.

Le liquide type est examiné sur une épaisseur de 10 millimètres ; on détermine l'épaisseur de l'autre liquide nécessaire pour obtenir l'égalité de teinte ; si le liquide est peu coloré, on abaisse l'épaisseur du type à 5 millimètres pour faire l'essai, puis on multiplie par 2 le chiffre lu.

L'intensité colorante obtenue n'est pas proportionnelle à la teneur en aldéhyde. Le tableau suivant permet d'établir une courbe donnant la teneur en aldéhyde, calculée par hectolitre d'alcool absolu.

INDICATION DU COLORIMÈTRE (épaisseur en 1/10e de millimètre)	ALDÉHYDE par hectolitre d'alcool à 100°
1.000	4 gr.
400	9 »
250	12 »
167	15 »
100	20 »
69	25 »
54	30 »
42	35 »
34	40 »

On ne doit considérer cet essai que comme approximatif, si la teneur en aldéhyde du type est assez éloignée de celle de l'alcool examiné, et l'on doit se servir des indications de ce premier essai pour en faire un second dans lequel on dilue convenablement soit avec l'alcool pur à 50°, soit le type, soit le liquide examiné, suivant que ce dernier a donné une coloration moins ou plus intense que le type.

Dosage volumétrique des aldéhydes. — Si l'alcool ou l'eau-de-vie renferme une proportion élevée d'aldéhydes (certaines eaux-de-vie de marc, par exemple), on peut effectuer le dosage par la méthode volumétrique.

Mode opératoire. — On prépare les solutions suivantes :

1° *Solution S* :

Sulfite de soude pur et sec (1), 12 gr.6, qu'on fait dissoudre dans 400cc. d'eau ; on ajoute 100gr. d'acide sulfurique normal et une quantité suffisante d'alcool à 95° pour faire un litre. S'il se dépose des cristaux de sulfate de soude, on filtre pour les séparer.

2° *Solution I* : solution normale décime d'iode dans l'iodure de potassium ; 1cc. de cette solution correspond à 0gr.0032 d'acide sulfureux ou à 0gr.0022 d'aldéhyde éthylique.

(1) Si le sulfite de soude n'était pas pur, on y doserait SO^2, et l'on en prendrait une quantité contenant 12gr.6 de sulfite pur.

On titre la liqueur S au moyen de la liqueur I ; si le sulfite de soude employé est pur, 10cc. de la liqueur S exigent 20cc. de liqueur I.

Pour doser l'aldéhyde, on introduit, dans un ballon jaugé de 100cc., muni d'un long col (1), la solution à titrer (10cc. si elle renferme de 5 à 10 p. 1.000 d'aldéhyde, 20cc. si elle en contient de 2 à 5 p. 1.000, et 50cc. si elle n'en contient que de 1 à 2 p. 1.000) ; on ajoute 50cc. de liqueur S ; on complète le volume de 100cc. avec l'alcool à 50° pur ; on agite et l'on bouche solidement le ballon avec un bouchon de liège.

On prépare un ballon témoin, semblable au précédent, dans lequel on introduit 50cc. de liqueur S ; on complète également son volume à 100cc., et l'on agite.

Les deux ballons sont placés dans un bain-marie chauffé à 50° ; on les y laisse pendant quatre heures, en maintenant cette température.

Au bout de ce temps, on fait refroidir ; on agite de nouveau ; on prélève 50cc. de chacun des deux liquides, sur lesquels on effectue le titrage de l'acide sulfureux libre au moyen de la liqueur I (2).

Soit A le nombre de cc. de liqueur I exigés par les 50cc. de liquide du ballon témoin, et *a* le nombre de cc. exigés par le ballon contenant la solution aldéhydique : la teneur en aldéhyde, par litre de cette dernière, sera :

$(A - a) \times 0,44$, si l'on a opéré sur 10cc. ;
$(A - a) \times 0,22$, si l'on a opéré sur 20cc. ;
$(A - a) \times 0,088$, si l'on a opéré sur 50cc.

Dosage des éthers. — Dans un ballon (3) de 250cc., on introduit 100 cc. d'eau-de-vie à 50°, deux grains de pierre ponce et cinq gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 p. 100; on sature exactement les acides libres au moyen d'une liqueur de soude N/10 (liqueur préparée fraîchement et exempte de carbonates) ; on ajoute ensuite 20 cc. de liqueur alcaline N/10, et l'on fait bouillir pendant 10 heures au réfrigérant ascendant ; on laisse refroidir ; on ajoute 20cc. de SO^4H^2 N/10 ; puis on titre l'excès d'acide par la soude N/10 (on vérifie bien exactement le titre de la soude par rapport à l'acide, et, s'il n'y a pas correspondance absolue, on en tient compte dans les calculs).

Soit *n* le nombre de cc. de liqueur N/10 employé ; $n \times 17,6$ donne la teneur en éthers (évalués en éther acétique) par hectolitre d'alcool à 100 degrés.

Lorsque l'alcool à analyser renferme une proportion appréciable d'aldéhydes, on effectue la saponification par une ébullition de deux heures avec une liqueur titrée de sucrate de chaux. Le sucrate de chaux n'agit pas sur les aldéhydes comme le fait la soude caustique.

Dosage des alcools supérieurs. — *Liqueur type.* — Solution ren-

(1) Les ballons de 100-110 utilisés pour l'analyse des sucres conviennent bien. Le volume du col, au-dessus de la graduation à 100cc., est de 15cc. environ, et ce volume est nécessaire pour permettre au liquide de se dilater par la chaleur sans faire sauter le bouchon.

(2) Il faut ajouter environ 50cc. d'eau, puis un peu de solution d'amidon, sans quoi, en présence de l'alcool, la coloration finale est rouge-brun sale, au lieu d'être d'un beau bleu.

(3) Ce ballon doit être en verre dur, non attaquable par les solutions alcalines.

fermant 0gr.667 d'alcool isobutylique pur par litre d'alcool pur à 66°7.

Mode opératoire. — 100 cc. d'alcool ou d'eau-de-vie à analyser, préalablement distillé et amené exactement au titre alcoolique de 50°, sont placés dans un ballon de 250 cc.; on ajoute 1 cc. d'aniline pure, 1 cc d'acide phosphorique sirupeux pur et quelques grains de pierre ponce, et l'on chauffe au réfrigérant à reflux, de manière à maintenir le liquide à une douce ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps, on cesse de chauffer, et, lorsque le liquide est refroidi, on le distille.

Il faut avoir soin, pour effectuer cette distillation, d'incliner le ballon à 45 degrés environ et de le relier à un serpentin de verre par un tube assez large et terminé en biseau. Le réfrigérant doit être bien refroidi et avoir environ 1 mètre de longueur, de manière que le liquide distillé s'écoule à la température ordinaire ; on recueille, dans un petit ballon jaugé, exactement 75 cc. de liquide, qui renferment la totalité de l'alcool et marquent, par conséquent, 66°7 à l'alcoomètre. On rend ce mélange homogène par agitation.

On fait agir l'acide sulfurique sur ce liquide ; pour cela, on se sert de petits matras d'essayeur d'une capacité de 100 cc., dont on coupe le col de manière que celui-ci mesure environ 20 cc. de longueur; avec une pipette, on mesure exactement 10 cc. de l'alcool distillé, qu'on introduit dans un matras propre et sec (1); on introduit 10 cc. d'acide sulfurique monohydraté pur et incolore, qu'on fait couler le long de la paroi du matras, de manière qu'il se réunisse au fond ; on mélange ensuite vivement l'alcool et l'acide, et l'on chauffe le mélange à 120° pendant une heure dans un bain de chlorure de calcium bouillant à cette température et maintenu à un niveau constant par un ballon d'alimentation rempli d'eau.

En même temps que l'alcool ou les alcools à essayer, on met dans le bain un matras contenant 10 cc. de liqueur type à 0,667 d'alcool isobutylique pur et 10 cc. d'acide sulfurique.

On remarque que cette solution type a une composition telle qu'elle correspond au produit de la distillation d'une solution de 0gr. 500 d'alcool isobutylique pur dans 1 litre d'alcool à 50°, la distillation étant faite dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en recueillant les trois quarts du liquide distillé. De cette façon, la comparaison entre l'alcool à essayer et la liqueur du type peut se faire aisément.

Lorsque l'alcool à essayer et la solution type ont été soumis pendant une heure à l'action de l'acide et à la température de 120°, on retire les matras du bain de chlorure de calcium et on les laisse refroidir, puis on les compare au colorimètre en donnant au type une épaisseur de 10 millimètres.

L'intensité colorante obtenue n'est pas absolument proportionnelle à la teneur en alcool isobutylique. Le tableau ci-dessous permet d'établir une courbe donnant la teneur en alcools supérieurs, évalués en alcool isobutylique et calculés en grammes par hectolitre d'alcool à 100° :

(1) Pour nettoyer les matras, on y fait chauffer de l'acide sulfurique, puis on les rince plusieurs fois à l'eau, et on les fait égoutter.

INDICATION DU COLORIMÈTRE (épaisseur en 1/10e de millimètre)	ALCOOLS supérieurs par hectolitre d'alcool à 100°
—	—
2.600.	10 gr.
830.	20 »
330.	40 »
195.	60 »
132.	80 »
100.	100 »
44.	200 »
37.	250 »
31.	300 »
23.	400 »

De même que nous l'avons dit pour les aldéhydes, si l'intensité colorante de l'alcool examiné est très différente de celle du type, il est bon de faire un second essai en diluant l'un ou l'autre de ces alcools avec une proportion déterminée d'alcool pur à 66°7.

DOSAGE DU FURFUROL. — *Liqueur type.* — Solution de furfurol à 0gr.010 dans l'alcool pur à 50°.

Mode opératoire. — On introduit dans un tube 10 cc. d'alcool à 50°, 0 cc. 5 d'aniline fraîchement distillée et 2 cc. d'acide acétique cristallisable exempt de furfurol ; on fait en même temps un essai comparatif avec 10 cc. de liqueur type de furfurol ; au bout de 20 minutes, on examine comparativement les liqueurs au colorimètre, en donnant au type une épaisseur de 10 millimètres.

Les chiffres suivants permettent d'établir une courbe donnant la teneur en furfurol en grammes par hectolitre d'alcool à 100° :

INDICATION DU COLORIMÈTRE (épaisseur en 1/10e de millimètre)	FURFUROL par hectolitre d'alcool à 100°
—	—
2.000.	0 gr. 1
1.000.	0 — 2
667.	0 — 3
500.	0 — 4
333.	0 — 6
250.	0 — 8
200.	1 — 0
133.	1 — 5
100.	2 — 0
80.	2 — 5
67.	3 — 0
50.	4 — 0

Manière d'exprimer les résultats de l'analyse. — On exprime les divers résultats de l'analyse en grammes par hectolitre d'alcool à 100° ; la somme des divers éléments (acides, aldéhydes, éthers, alcools supérieurs et furfurol) constitue ce qu'on nomme le coefficient non-alcool.

DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE. — Ce dosage, ainsi que celui de l'aldéhyde benzoïque, ne présente d'intérêt que dans le cas de l'analyse du kirsch. 200 cc. de kirsch, placés dans un ballon de 500 cc., sont

additionnés de quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine, puis d'une solution de soude caustique, jusqu'à ce que le liquide soit très nettement alcalin ; on ajoute un peu de pierre ponce, et l'on distille jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le ballon que 75 cc. environ ; on laisse refroidir ; on ajoute 2 cc. d'acide phosphorique à 60 degrés B^{é}, et l'on distille à nouveau, en faisant plonger l'extrémité du serpentin dans un petit ballon contenant 5 cc. d'ammoniaque ; on pousse la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 20 cc. dans le ballon. Le liquide ammoniacal est additionné de quelques gouttes de solution d'iodure de potassium, et l'on y verse une solution de nitrate d'argent N/20, jusqu'à formation d'un léger louche persistant. Soit *n* le nombre de cc. de liqueur d'argent :

$$n \times 0{,}0135 = \text{proportion d'HCy par litre de kirsch.}$$

Dosage de l'aldéhyde benzoïque. — Le produit de la distillation obtenu dans l'opération précédente est placé dans un ballon de 500 cc. ; on ajoute 3 à 4 cc. de réactif de Fischer fraîchement préparé. Ce réactif est formé de :

Chlorhydrate de phénylhydrazine . .	2 gr.
Acétate de soude cristallisé. . . .	3 »
Eau	20 cc.

On agite ; puis on ajoute 250 cc. d'eau ; il se précipite de la benzilidène-phénylhydrazine ; on filtre ; on lave à l'eau faiblement alcoolisée, puis on redissout le précipité dans un peu d'alcool absolu, en recevant le liquide dans une capsule de verre tarée ; on évapore dans le vide, et l'on pèse. Soit *p* le poids obtenu :
$p \times 2{,}7$ donne le poids d'aldéhyde benzoïque dans 1 litre de kirsch.

Recherche de l'alcool méthylique (*Procédé Trillat, modifié par Wolff*). — On fait dissoudre dans un ballon 15 gr. de bichromate de potasse dans 130 cc. d'eau ; on ajoute 70 cc. de SO^4H^2 au 1/5 et 10 cc. d'alcool à 90°-95° ou une quantité d'eau-de-vie contenant la proportion d'alcool équivalente, puis on laisse réagir pendant 20 minutes ; on distille ; on recueille 25 cc., qu'on rejette ; on distille ensuite un peu plus rapidement, et l'on recueille 100 cc. ; on prend 50 cc. de ce distillatum ; on les place dans un petit flacon bouché à l'émeri, et l'on ajoute 1 cc. de diméthylaniline pure ; on agite et on laisse en contact pendant 24 heures à la température ordinaire ; on transvase le contenu du flacon dans un petit ballon ; on ajoute quelques grains de pierre ponce et 4 à 5 gouttes de solution alcoolique très étendue de phénolphtaléine ; on introduit rapidement 3 cc. de solution de soude (160 gr. de soude caustique par litre) ; puis on continue à verser la soude goutte à goutte, jusqu'à coloration rose persistante, en ayant soin de ne pas dépasser ce point ; on distille 30 cc., pour éliminer la diméthylaniline ; on ajoute au résidu de la distillation 25 cc. d'eau, 1 cc. d'acide acétique et 4 à 5 gouttes d'eau contenant en suspension un peu de bioxyde de plomb (2 gr. de PbO^2 par litre d'eau).

Si l'alcool essayé renferme de l'alcool méthylique, il se produit une coloration bleue résistant à l'ébullition.

M. Wolff conseille de faire un essai à blanc avec l'alcool pur à 90°-95° et deux autres essais : l'un avec l'alcool renfermant 2/1000

d'alcool méthylique et l'autre avec l'alcool contenant 5/1000 d'alcool méthylique.

Liqueurs. — L'analyse des liqueurs comprend :

1° *Détermination du degré alcoolique.* — On distille 250 cc. de liqueur avec 100 cc. d'eau ; on recueille 250 cc., sur lesquels on dose l'alcool au moyen de l'alcoomètre ;

2° *Analyse de l'alcool.* — On élimine d'abord les essences avec du noir animal. On réduit le degré alcoolique à 25° par addition d'eau ; on ajoute à 600 cc. de ce liquide 40 gr. de noir pur ; on agite ; on laisse en contact pendant 24 heures ; on filtre et l'on distille ; sur l'alcool distillé, on dose aldéhydes, éthers, alcools supérieurs et furfurol, comme il a été dit plus haut.

3° *Dosage des essences* (Sanglé-Ferrière et Cuniasse). — On met, dans un ballon de 250 cc., 100 cc. de liqueur et 10 cc. d'eau ; on distille ; on recueille 100 cc. ; 50 cc. du distillatum sont placés dans un ballon de 250 cc. bouché à l'émeri ; on ajoute 25 cc. d'un mélange à parties égales des solutions suivantes :

Iode : 50 gr. par litre d'alcool à 96° ;

Bichlorure de mercure : 60 gr. par litre d'alcool à 96°.

On agite et on laisse en contact pendant trois heures à la température de 18°.

En même temps que cet essai, on en fait un autre avec les mêmes proportions d'iode et de bichlorure, mais avec de l'alcool sans essences.

Au bout de 3 heures, on titre les deux solutions à l'aide de l'hyposulfite de soude N/10, après les avoir additionnées de 10 cc. d'iodure de potassium à 10 p. 100.

Soit N le nombre de cc. employés pour l'alcool pur et n le nombre de cc. employés pour la liqueur.

$N - n \times 0{,}254$ donne la quantité d'iode absorbée par litre de liqueur.

On peut ensuite évaluer la quantité d'essences connaissant l'indice d'iode de l'essence dominante (l'examen organoleptique fournit cette indication).

Voici les quantités d'iode absorbées par 1 gr. de diverses essences :

	Grammes d'iode absorbés
Essence de térébenthine . . .	3 gr. 119
— de néroli	3 — 039
— de menthe anglaise . .	0 — 585
— d'orange	3 — 475
— d'amande amère . . .	0 — 000
— de petite absinthe . .	0 — 939
— de grande absinthe . .	0 — 508
— de badiane	1 — 566
— d'anis	1 — 391
— d'hysope	0 — 683
— de fenouil	1 — 297
— de coriandre	2 — 605
— de tanaisie	0 — 109

Pour les essences formant le mélange de la liqueur d'absinthe, MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse prennent comme moyenne 1gr.238 d'iode absorbée par 1 gr. du mélange des essences composant cette liqueur.

4° *Dosage des sucres.* — (Voir l'instruction spéciale pour le dosage des sucres).

5° *Recherche de la nature des matières colorantes.* — (Voir l'instruction spéciale pour la recherche des colorants).

La présence du plomb dans les glaces et les sorbets, par M. Gaullieur L'hardy (1). — En Italie, plus qu'ailleurs peut-être, on consomme énormément de glaces pendant l'été; or, le docteur Alessandro Baldoni (de Rome) s'est demandé si une partie tout au moins des troubles digestifs qu'on observe si fréquemment pendant la période estivale ne serait pas due à la présence du plomb dans les glaces et les sorbets.

Dans un article très intéressant de la *Riforma medica* (25 août 1906, n° 15), il rappelle en effet que les récipients employés pour la préparation de ces produits sont pour la plupart en cuivre étamé; il n'est même pas rare qu'ils soient fabriqués avec un alliage à base d'étain contenant du plomb. Le mélangeur placé dans l'appareil, qui devrait être en bois, est lui aussi en cuivre étamé, pour que sa solidité soit plus grande. Enfin, les crèmes qui servent à la confection des glaces sont préparées également dans des casseroles de cuivre étamé, où les graisses du lait et le jaune des œufs demeurent longtemps en contact avec l'alliage qu'on a utilisé pour étamer les récipients et qui peut contenir du plomb.

Pour vérifier l'exactitude de son hypothèse, M. Alessandro Baldoni s'adressa à l'une des premières maisons connues à Rome pour la fabrication des produits glacés; il paraît, en effet, que, dans cette ville, contrairement à ce qui se passe à Paris d'une façon générale, les marchands de glaces au détail ne les préparent pas eux-mêmes et se fournissent chez quelques fabricants en gros dont le nombre est très limité. La maison en question livra à quatre reprises à notre confrère trois glaces entières; ces trois glaces furent chaque fois mises dans un verre à expériences, où on les laissa fondre complètement, de façon que les parties les plus pesantes gagnassent les couches inférieures.

Après décantation et filtration, il restait au fond du verre et sur le filtre une poussière métallique formée principalement de particules d'étain mélangées à quelques fragments de cuivre. Ce dépôt pulvérulent provenait sans conteste du frottement exercé par le mélangeur contre les parois de la sorbetière.

Reprenant ce dépôt métallique d'une part et le liquide obtenu par la fusion de la glace d'autre part, M. Alessandro Baldoni les soumit à une série d'analyses minutieuses, qui lui permirent d'arriver aux résultats suivants:

Dans une première expérience, les trois glaces réunies pesaient 685gr. et renfermaient 1millir.7 de plomb; dans les trois expé-

(1) *Gazette des hôpitaux* du 25 septembre 1906.

riences suivantes, des poids de 710gr., 697gr. et 652gr. de glace donnèrent respectivement 2milligr.5, 2milligr.2 et 1milligr.9 de plomb. Il en résulte que chaque glace simple, dont le poids moyen peut être évalué à 228gr., contenait environ 0milligr.69 de métal toxique.

En France, à Paris tout au moins, en admettant que les mêmes vices de préparation existent, ce qui est possible et même probable, la dose de plomb par glace consommée serait moins forte, le poids des glaces étant généralement moins considérable qu'en Italie. Il est de 150 à 160gr. en moyenne, ainsi que cela résulte d'une petite enquête à laquelle nous nous sommes livré, et nous parlons ici, bien entendu, de la glace entière et non de la demi-glace.

Le chiffre de 0milligr.69 indiqué plus haut est évidemment peu élevé; il se rapproche, en le dépassant légèrement, de celui d'*un demi-milligramme* que le professeur Armand Gautier indique comme dose quotidienne normale, nous dirons, si l'on veut, inévitable, qui arrive jusqu'à notre organisme par des voies aussi multiples qu'insidieuses. Mais il faut songer, comme le dit très justement M. Baldoni, que ces quantités minimes contenues dans les glaces viennent s'ajouter à la dose ordinaire quotidienne et que, par leur répétition, elles peuvent en s'accumulant provoquer des troubles.

Quoi qu'il en soit, il était utile de signaler cette forme méconnue jusqu'ici du péril saturnin, et l'on doit savoir gré à M. Alessandro Baldoni de l'avoir fait. Il résulte, d'ailleurs, d'une communication faite à l'auteur par le professeur Gaglio (de Messine) que ce dernier a constaté, lui aussi, la présence du plomb dans les glaces vendues dans cette ville. Il serait intéressant de s'assurer s'il en est de même en France et, en tous cas, on ne peut que s'associer au vœu qu'émet M. Baldoni en terminant son travail, savoir : qu'une surveillance sévère soit exercée sur la qualité et le degré de pureté de l'étain destiné aux ustensiles dont se servent les glaciers.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3ᵉ.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6ᵉ).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5ᵉ.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Etude sur la recherche des fraudes des vins,

Par M. G. Halphen.

Depuis que le vigneron, modifiant les antiques procédés, a changé à la fois la culture et la situation du terrain de culture de la vigne, on a vu apparaître sur les marchés, sous le nom de vins, des produits qui, en raison même des conditions dans lesquelles ils avaient été obtenus, se rapprochaient plus des vins mouillés que des vins naturels. Ces liquides, déjà suspects, présentaient fréquemment, en outre, une particularité frappante, qui aurait pu donner lieu à des confusions regrettables : ils renfermaient souvent de l'acide tartrique libre en quantité supérieure à un gramme. Or, comme l'acide tartrique a parfois été employé pour relever la somme *alcool-acide* des vins mouillés, les analystes se sont trouvés mal à l'aise pour formuler leurs conclusions.

Bien que l'analyse chimique ait relevé des différences considérables dans la composition des vins préparés avec des raisins d'origine et de nature variées, une étude approfondie de leurs éléments constitutifs a permis de dégager un lien de proportionnalité entre ces différents éléments et de formuler des règles qui ont pu, tout au moins dans un grand nombre de cas, faire reconnaître les produits adultérés.

La connaissance complète des divers matériaux que renferme le vin est loin d'être définitive, et le dosage de certains d'entre eux est, à l'heure actuelle, si lent ou si indécis qu'on n'a pu entreprendre, à leur égard, assez de déterminations pour qu'il soit permis de chercher à en coordonner les résultats, et force est de se limiter aux éléments qui ont fait l'objet de dosages courants par des procédés donnant des résultats toujours comparables à eux-mêmes.

C'est donc sur l'alcool, l'extrait sec, l'extrait dans le vide, l'acidité totale et volatile, le tartre, l'acide tartrique, la glycérine et la potasse totale que l'attention des analystes s'est particulièrement portée. Il en est résulté un certain nombre de notions pratiques sur le rapport de l'alcool à l'extrait, sur la somme de l'alcool et de l'acidité, sur le rapport de la glycérine à l'alcool, sur celui des cendres à l'extrait sec et de l'acide tartrique total à la potasse.

Il n'y a pas lieu d'envisager le cas où l'expert se trouve en présence d'un produit d'origine déterminée et dont un type en nature peut être obtenu, car il suffit d'opérer l'analyse comparative et de confronter les résultats obtenus pour décider non-seulement du degré de pureté, mais aussi de l'importance de la falsification.

Le problème se trouve plus malaisé lorsqu'on se trouve en présence de vins dont la nature est inconnue. Examinons comment la principale de ces fraudes, le mouillage, peut être constatée.

a) La quantité de substances minérales apportées par l'eau ne modifie pas suffisamment la constitution des cendres du vin pour témoigner de la fraude. Toutefois, elle introduit souvent des nitrates, qui peuvent être aisément reconnus et dont la présence fait habituellement défaut dans les vins purs.

b) Le mouillage, qui a pour effet de diluer purement et simplement les matériaux du vin, en augmentant la richesse en eau, diminue la proportion centésimale des matériaux constitutifs, mais ne change en rien leurs rapports.

La présence si caractéristique des nitrates ne peut pas être utilement invoquée dans tous les cas, parce que les manipulations supportées par le vin, et en particulier le lavage des vaisseaux vinaires, peuvent introduire des nitrates, en faible proportion, il est vrai, mais dont l'origine n'est pas frauduleuse. Toutefois, si l'on connaît la nature de l'eau présumée employée par le fraudeur, un dosage de l'acide nitrique pourra permettre, par comparaison avec la teneur en nitrate de l'eau supposée ajoutée, de voir si elle est assez importante pour correspondre à une addition notable d'eau, mais le renseignement ainsi obtenu ne peut évidemment être considéré que comme une indication et ne conduit pas toujours à une conclusion formelle.

D'autre part, comme la teneur des vins en eau varie à la fois avec le degré alcoolique et l'extrait sec, l'estimation de l'eau ne peut conduire à aucune conclusion.

Cette eau ayant un simple rôle diluant, il est clair que le rapport constaté entre les différents matériaux d'un vin naturel seront respectés après le mouillage, puisque tous auront été dilués dans la même proportion.

Toutefois, une intéressante constatation a été faite : le rapport du poids de l'alcool à celui de l'extrait sec est plus fort dans les vins alcooliques que dans les petits vins ; et, comme la dilution ne le modifie pas, un vin généreux mouillé possède un rapport alcool-extrait élevé.

Les considérations précédentes font comprendre pourquoi M. A.

Gautier, qui a le plus contribué à combattre utilement la fraude du mouillage, a été amené à considérer, non pas un rapport, mais une somme ; cette inspiration était d'autant plus heureuse que, comme l'a montré son auteur, l'acidité des vins est, en général, d'autant plus élevée que leur titre alcoolique est plus faible, ce qui tend à donner, non pas une somme alcool-acide identique pour tous les vins, mais variable entre certaines limites pour les vins naturels.

Par le mouillage, l'alcool et l'acidité des vins diminuent parallèlement ; par suite, la somme de ces deux éléments, se trouvant très amoindrie, décèle la fraude.

Pourtant, les quelques exceptions à la règle *alcool-acide*, signalées par M. A. Gautier, se sont retrouvées sur des produits qui, en réalité, n'étaient pas des vins mouillés au sens vrai du mot, mais des vins en quelque sorte mouillés dans la vigne. Quoique de constitution anormale, ces produits étaient cependant naturels, et, si l'expert avait le droit de les signaler comme anormaux et non susceptibles d'être considérés comme vins, il aurait commis une erreur regrettable en les qualifiant fraudés par mouillage.

Aussi, des vins naturels normaux ont pu être assez fortement mouillés sans que les experts aient osé conclure, en justice, à la fraude. Les vins d'Algérie mal préparés, fort riches en acidité fixe et volatile, se sont très bien prêtés à ce genre de fraude, mais l'auteur de la règle *alcool-acide*, en présence de ces nouveaux faits, a fait remarquer que, pour la détermination de la somme alcool-acide, il était indispensable de ne pas tenir compte de l'acidité provenant ou d'une mauvaise vinification, ou d'une conservation défectueuse du vin, acidité qui, fort heureusement, se distingue de celle des vins sains, parce qu'elle est surtout formée d'acides volatils dont le départ peut être effectué, sinon rigoureusement, au moins approximativement et par des procédés donnant toujours des résultats comparables. Convaincu de l'excellence du principe qui avait guidé M. A. Gautier, nous avons cherché s'il ne serait pas possible d'en faire état pour apprécier ces vins anormaux, et, en examinant d'assez près les valeurs de l'alcool et de l'acide, nous avons constaté que, dans les vins normaux, le rapport de l'acide à l'alcool augmente au fur et à mesure que le degré alcoolique du vin examiné diminue. La valeur de ce rapport, bien que ne représentant pas une constante pour un titre alcoolique déterminé, se trouve fréquemment assez voisin d'un nombre moyen. On peut attribuer, au moins en partie, les oscillations observées, d'une part, à la nature du cépage et à la maturation du raisin, d'autre

part, aux procédés et conditions de vinification et de conservation des vins ; ces derniers peuvent modifier l'acidité tant par le méchage que par l'acétification, ce qui impliquerait, pour de nouvelles études, la séparation des différents acides et aussi le dosage de la glycérine, qui est un témoin de la marche des fermentations. Il n'a malheureusement pas été possible, en utilisant les documents publiés, de tenir compte de l'influence de ces différents facteurs.

Pour l'établissement du rapport alcool-acide, nous avons, chaque fois que cela a été possible, pris, comme acidité, l'acidité fixe augmentée de 0,7, correspondant à l'acidité volatile usuelle, c'est-à-dire que j'ai admis le nombre indiqué par M. A. Gautier.

Les premiers calculs effectués sur les moyennes des vins de toutes les régions de la France et de la plupart des pays étrangers, représentant environ 5.400 vins, analysés par le Laboratoire municipal de Paris (1), ont établi que le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$, qui mesure, en réalité, l'acidité par degré alcoolique, diminue d'une façon à peu près régulière au fur et à mesure que le titre alcoolique du vin augmente, et les mêmes observations ont été faites pour les vins du département de la Gironde, pour ceux de l'Hérault, du Beaujolais-Mâconnais, ainsi que pour les vins algériens et tunisiens.

Mais les valeurs calculées pour chaque degré alcoolique ayant montré, à côté d'un noyau de nombres concordants, des écarts assez importants, tantôt en plus, tantôt en moins, nous avons dû, pour les comparer utilement, choisir entre deux façons de faire : ou bien calculer la moyenne des nombres obtenus, ou bien ne faire état que des minima. Le premier moyen présentait l'avantage de serrer de plus près la vérité que le second, qui, par contre, pouvait fournir une indication pour caractériser le mouillage. C'est ce dernier que nous avons adopté. Pour l'établissement de la courbe qui suit (2), nous avons réuni l'un à l'autre les points minima. Ce sont donc des courbes de *valeur minima* que nous présentons ici. Elles se rapportent aux vins rouges seulement et ont été établies :

1° Avec les moyennes publiées par le Laboratoire municipal de Paris (3) (5.400 vins environ) ;

(1) *Encyclopédie chimique*, Frémy. — *Analyse des matières alimentaires. Article Vin*, par M. Sanglé-Ferrière.

(2) Cette courbe figurera dans le prochain numéro avec la fin de l'article.

(3) *Loc. cit.*

2° Avec 365 analyses de vins de la Gironde (Médoc-Graves ; Médoc-Palus ; sud de Bordeaux-Graves ; environs du sud de Bordeaux-Palus ; Saint-Emilionnais, Côtes-Pommerol et Sables Saint-Emilion ; Fronsadais, Cabzadais et Blayais-Côtes ; entre Deux-Mers-Palus (1), récolte de 1887 ;

3° Avec 103 vins de l'Hérault (2) (récolte de 1896) ;

4° Avec 53 vins du Beaujolais-Mâconnais (récolte, 1904) comprenant quatre catégories de vins d'Exposition dont la valeur variait de 100 francs et au-dessus, 75 à 90 francs, 60 à 70 francs, 55 francs et au-dessous, la pièce nue ;

5° Avec 26 petits aramons à physionomie *toute spéciale* et dont les analyses m'ont été obligeamment communiquées par mon collègue et ami M. X. Rocques ;

6° Avec 6 vins, plaine du Midi de la France (3) ;

7° Avec 30 vins d'Algérie et de Tunisie dont les analyses sont dues à M. X. Rocques, à M. Sarthou (4), et à M. Blarez (5) ;

8° Avec 11 moyennes d'analyses de vins de la Loire-Inférieure, au sujet desquels on n'a pu nous fournir aucune garantie de pureté, soit au total :

4.500 moyennes de vins de toute provenance ;

582 vins authentiques ;

11 moyennes douteuses de vins de la Loire-Inférieure.

(*A suivre*).

Caractérisation de l'essence d'absinthe,

Par M. L. Cuniasse (6).

L'essence d'absinthe appartient au groupe des essences qui contiennent de la thuyone $C^{10}H^{16}O$, au même titre que l'essence de tanaisie. Cette fonction cétonique serait, d'après les récents travaux des physiologistes, cause de la toxicité exagérée des liqueurs à essences multiples désignées sous le nom d'*absinthe*. Il est donc utile de caractériser cette essence dans un mélange, et les réactions suivantes sont celles qui ont donné, jusqu'à ce jour, les meilleurs résultats :

1° Combinaison avec l'hydroxylamine et formation de l'acét-

(1) *Analyse chimique des vins rouges du département de la Gironde*, par MM. Gayon, Blarez, Dubourg ; Imprimerie nationale, 1888.

(2) *Analyse chimique des vins de l'Hérault*, par M. L. Roos ; Montpellier, Imprimerie Grollier, 1897.

(3) Hubert, *Progrès agricole et viticole*, 7 janvier 1906.

(4) Sarthou, *Journ. de pharmacie et de chimie*, 1901, t. II, p. 551.

(5) Blarez, *Journ. de pharmacie et de chimie*, 1894, p. 287.

(6) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

oxime correspondante à l'aide du sel de Crismer (réaction sensible seulement pour les solutions d'essence à 3 gr. par litre). Elle permet de distinguer les essences à fonction cétonique;

2° Action de la phénylhydrazine, légèrement plus sensible que celle de l'hydroxylamine ;

3° Action du sulfate acide de mercure. Les solutions d'essence à 3 gr. par litre dans l'alcool à 70° sont ramenées à 3 ou 4 degrés alcooliques ; on ajoute un volume correspondant de sulfate acide de mercure, et l'on chauffe au bain-marie; dans ces conditions, les essences d'absinthe, de tanaisie et de fenouil donnent un précipité abondant, et les essences d'anis, de badiane et d'hysope ne donnent rien ;

4° L'iode se dissout en vert dans l'essence d'absinthe, et cette propriété se manifeste encore nettement dans les solutions à 3 gr. par litre ;

5° Enfin, si, dans chacune des essences qui servent à préparer la liqueur d'absinthe, dissoutes dans l'alcool à 50° à raison de 1 gr. par litre, on fait agir, pour 10 cc. de solution : 1° 1 cc. de solution récente à 10 p. 100 de nitroprussiate de soude (1) ; 2° quelques gouttes de solution de soude et 1 cc. d'acide acétique, on obtient, avec l'essence d'absinthe de Paris et avec l'essence de tanaisie, une coloration rouge intense ; rien avec les essences de fenouil, d'hysope, de coriandre, de badiane et d'anis ; rien également avec une solution d'aldéhyde acétique à 1 gr. par litre.

Ces réactions, vérifiées sur les solutions des huiles essentielles pures et sur des solutions de thuyone pure, ont été appliquées à des mélanges, et, après épuisement par l'éther, afin d'obtenir la concentration nécessaire, sur des absinthes de marque contenant de 1 à 3 gr. d'essences par litre, ainsi que sur une anisette de marque à 0,9 d'essence, chiffres déterminés par notre méthode à l'indice d'iode (2).

Elles ont permis de déceler la présence de l'essence d'absinthe dans les premières et de vérifier son absence dans la dernière.

Nous continuons nos recherches dans le but d'établir les conditions d'extrême sensibilité de ces réactions et de la formation des *semicarbazones*.

On objectera peut-être que ces réactions manquent de précision et que certaines sont des réactions colorées ; nous répondrons que nous avons voulu faire une identification entre les différentes essences de la liqueur absinthe ; qu'il s'agissait, non pas

(1) Modification au réactif de Legal pour les aldéhydes.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 17 et 127.

d'une essence concentrée, mais d'une solution alcoolique de type connu et très faible en essences ; qu'il nous était impossible, dans ces conditions, de prendre les points de fusion des traces de corps certainement cristallisés que nous obtenions.

Etude de quelques nouveaux uréomètres,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Uréomètre de M. Garcia (fig. 1). — L'appareil que M. Garcia vient de faire connaître se rapproche beaucoup des azotomètres de Lunge, mais il paraît *à priori* d'une complication inutile.

Il comprend un tube gazométrique T, fermé à sa partie supérieure par un robinet A et prolongé au delà par un entonnoir F ; le tube gazométrique T se prolonge vers le bas par une partie cylindrique G, de plus grand diamètre, portant une tubulure latérale fermée par un robinet B et une tubulure inférieure fermée par un robinet C ; la burette gazométrique est graduée de 0 à 15cc. Le robinet C est en communication, au moyen d'un tube de caoutchouc, avec une ampoule E ; la tubulure B communique, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec un entonnoir D.

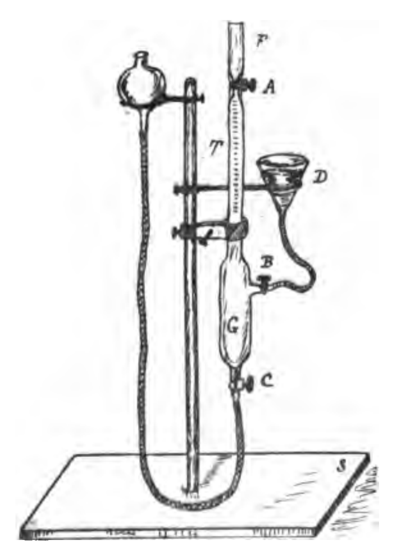


Fig. 1.

Pour faire fonctionner l'appareil, on met de l'eau en D, et l'on purge d'air le caoutchouc, le robinet B étant fermé ; on ouvre les robinets C et A, et l'on verse du mercure en E, jusqu'à ce qu'il atteigne le robinet A, qu'on ferme ; en abaissant alors l'ampoule E, le mercure baisse, laissant derrière lui le vide barométrique ; on vide ainsi jusqu'au robinet C, qu'on ferme. L'appareil est prêt à fonctionner. On verse dans l'entonnoir F 1 ou 2 cc. d'urine, qu'on fait passer dans le tube T avec les précautions d'usage, puis de même 10cc. de solution d'hypobromite de soude. La réaction s'effectue ; malgré le dégagement d'azote, le vide partiel subsiste dans l'appareil ; la réaction terminée, en ouvrant B, on fait pénétrer dans la burette l'eau de

l'entonnoir D ; l'azote se trouve chassé dans la partie supérieure T ; on égalise les niveaux liquides avant de faire la lecture, et l'on réduit le volume gazeux lu en lui appliquant l'expression connue :

$$Vo = \frac{V(H - f)}{Ho} \frac{T}{T'}$$

La quantité d'urée x est égale à $\frac{Vo}{354.3}$, en appliquant les résultats d'Hüfner.

Cet appareil présente de graves défauts, notamment les suivants :

1° L'équilibre de température n'est obtenu que d'une façon très imparfaite, l'appareil ne pouvant être immergé dans une cuve à eau.

2° L'appareil est beaucoup plus compliqué que celui d'Yvon et demande, pour sa manipulation, une assez grande quantité de mercure.

3° Il est d'une construction très délicate et coûteuse ; la tubulure B est une cause d'erreurs importante, car on éprouve de la difficulté à la purger d'air.

4° M. Garcia n'a pas prévu la nécessité de laver son appareil, et cette opération est très difficile ; n'oublions pas que les trois robinets doivent être graissés avec un soin extrême, afin d'éviter les rentrées d'air.

5° Le principe qui a guidé l'auteur et auquel il paraît attacher une grande importance, consiste à faire réagir l'hypobromite de soude sur l'urée dans le vide, pour aider la réaction ; cette condition ne nous paraît pas utile, car les meilleurs uréomètres sont des appareils à *surpression*, tel celui de M. A. Job, qui donne des résultats parfaits.

Enfin, dans l'uréomètre de M. Garcia, avec la petite quantité de liquide employé, une agitation parfaite est nécessaire pour assurer le contact de toutes les particules appelées à réagir l'une sur l'autre, et l'appareil ne saurait être agité sans danger pour l'eau de l'entonnoir D et pour les soudures C et B.

Modification. — Afin de simplifier cet appareil, tout en conservant la technique de l'auteur, je conseille l'appareil représenté dans la fig. 2, dans lequel j'ai remplacé le tube gazométrique Garcia par une simple burette à gaz portant, à sa partie inférieure, un robinet C à trois voies. On trouve ces burettes dans le commerce ; l'entonnoir D (fig. 1) est remplacé par un tube à niveau D (fig. 2), qui permet d'apprécier beaucoup plus facilement l'égalité de niveau.

Je n'insiste pas sur la manœuvre de la burette C (fig. 2), qui est bien connue ; cet appareil offre moins de chances d'erreurs, puisqu'on supprime l'espace nuisible de la tubulure B (fig. 1) et qu'on donne à l'ensemble une forme cylindrique uniforme. L'appareil est léger, facile à nettoyer, mais il m'a paru encore susceptible de grandes simplifications, tant dans la construction que dans la technique même de l'analyse. C'est ce que j'ai cherché à réaliser dans l'uréomètre que j'ai présenté récemment à l'Académie des sciences.

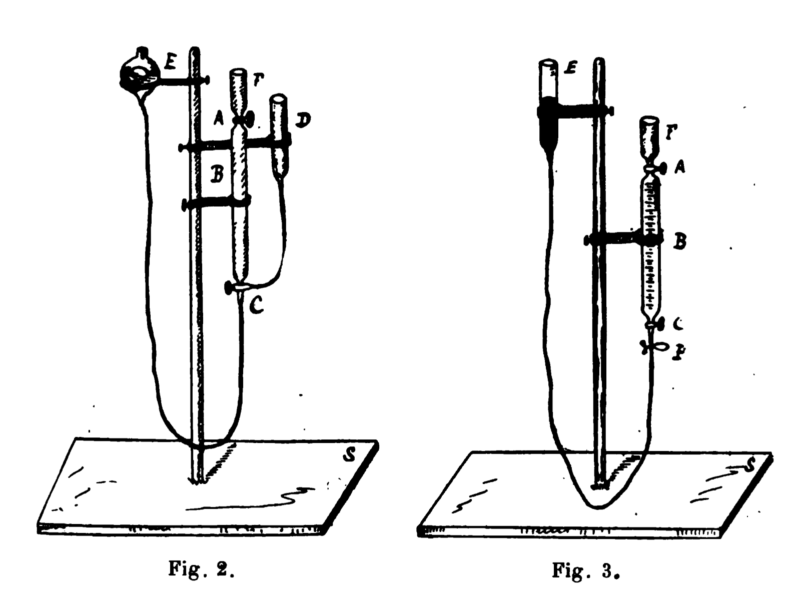


Fig. 2. Fig. 3.

Uréomètre Pozzi-Escot (1) (fig. 3). — Cet appareil est composé d'un tube laboratoire B, d'un volume de 30 cc., gradué en dixièmes de cc. et fermé, à ses deux extrémités, par des robinets A et C ; à la partie supérieure, en relation avec le robinet A, se trouve un entonnoir F. Un tube de caoutchouc, que serre une pince P, relie la tubulure inférieure C à une ampoule E remplie de mercure.

Pour se servir de cet appareil, on élève le récipient E, et l'on ouvre les robinets A et C, en desserrant la pince P, de façon à faire monter le mercure un peu au delà de A ; on ajoute alors 5 à 10 cc. d'eau, et l'on abaisse le mercure un peu au-dessous de A, qu'on ferme ; on a, à ce moment, dans le tube B, du mercure et un peu d'eau (de 3 à 8 cc.) ; le tube de caoutchouc qui relie C à E étant

(1) Construit à Paris par la maison Poulenc.

de dimension convenable, on abaisse l'ampoule E, de manière à amener le niveau du mercure au-dessous de C, qu'on ferme ; on ferme aussi la pince P et l'on relève l'ampoule E. Par cette manœuvre, le tube B se trouve rempli uniquement de vapeur d'eau à une pression très réduite ; on détache le tube de caoutchouc de C ; on introduit en F l'urine, qu'on fait passer dans le tube B avec précaution, afin d'éviter toute rentrée d'air ; on lave plusieurs fois, et l'on fait passer de même les eaux de lavage dans le tube B ; après l'urine, on introduit un excès d'hypobromite de soude ; on ferme le robinet A ; on détache le tube de son support ; on agite ; on attend pendant quelques minutes, puis on porte l'appareil sur la cuve à eau, en le maintenant à l'aide d'une pince, et l'on ouvre le robinet C ; lorsque l'équilibre de température et de pression s'est établi, on lit le volume gazeux, et l'on fait les corrections d'usage.

Cet appareil présente les mêmes avantages que celui de M. Yvon, sans exiger l'emploi d'une cuve à mercure, et les manipulations sont moins longues et plus faciles. Il peut évidemment être utilisé pour tout autre dosage gazométrique.

Les avantages que présente cet appareil sur celui de M. Garcia sont les suivants :

1° Suppression des espaces nuisibles ;

2° Suppression d'un robinet sur trois ;

3° Forme cylindrique uniforme ;

4° Grande légèreté ;

5° Dans l'appareil Garcia, pour obtenir le vide, il est nécessaire d'abaisser le récipient à mercure E à 76 centimètres au moins au dessous du robinet C ; dans mon appareil et en présence de l'eau, il suffit d'une différence de niveau de quelques centimètres ; toutes les manipulations peuvent se faire au niveau même du support, ce qui est une grande simplification ;

6° L'appareil est essentiellement mobile, ce qui permet de le prendre dans les mains, de l'agiter et surtout de le laver ;

7° L'appareil étant mobile, et les mesures se faisant sur la cuve à eau, on réalise l'équilibre de température d'une façon parfaite.

En résumé, je crois pouvoir dire que le tube B jouit de tous les avantages du tube de M. Yvon, sans en avoir les inconvénients, qui consistent dans la difficulté de la manœuvre et dans le transport de mercure sur la cuve à eau. Le réservoir à mercure E joue le rôle de cuve à mercure.

(*Escuéla nacional de agricultura y vétérinaria. Laboratorio de quimica y microbiologia. Lima.*

Dosage du chlore urinaire. Remarques expérimentales,

Par M. Fernand Repiton.

Le dosage du chlore urinaire ne peut se faire exactement par argentimétrie ; une calcination préalable est nécessaire, à la condition de prendre certaines précautions ayant pour but d'éviter une volatilisation partielle des chlorures.

Après de nombreux essais, nous avons constaté que la calcination entraîne toujours une perte appréciable de chlorures.

Le procédé Charpentier (dosage de l'argent en milieu acidifié par AzO^3H) a été spécialement étudié par nous. Il était recommandé d'acidifier par AzO^3H, afin d'éviter l'action des composés organiques sur la liqueur argentique. Nous avons acidifié par un grand excès d'AzO^3H, et voici les résultats de nos essais :

10 cc. de solution N/10 d'azotate d'argent sont acidifiés *fortement* par AzO^3H ; on y verse 5 cc. de solution N/10 de NaCl ; le mélange terminé, nous avons amené le volume à 100 cc. ; nous avons filtré et pris 50 cc. du filtratum, représentant 2 cc.5 de solution de NaCl N/10 ; nous avons versé ces 50 cc. dans un verre à expérience avec 2 cc. d'alun ferrique ammoniacal et un excès d'AzO^3H ; pour obtenir la teinte légèrement rose caractéristique, nous avons versé 2 cc.5 de solution N/10 de sulfocyanure d'ammonium.

Un *excès exagéré* d'AzO^3H n'a donc aucune influence sur le phénomène et la double décomposition. Nous avons refait l'essai en ajoutant de l'urée, des phosphates, des sulfates, de l'albumine en solution alcaline ; nous avons rigoureusement obtenu les mêmes résultats.

Poussant plus loin l'expérience, nous avons, sur une série d'urines, dosé le chlore gravimétriquement (après calcination appropriée) et sulfocyanimétriquement ; les résultats, rapportés au litre, n'ont varié que de quelques milligrammes.

Une urine albumineuse (2 gr.5 d'albumine par litre) a été traitée par les deux procédés ; les résultats ont été les mêmes.

La méthode titrimétrique, en présence *d'un grand excès d'AzO^3H*, permet de ne pas isoler l'albumine, tandis qu'on y est obligé lorsqu'on emploie la méthode gravimétrique.

Recherche de la gélatine dans le sirop de gomme,

Par M. Jean Vamvakas, de La Canée.

On emploie dans le commerce la gélatine pour falsifier le sirop de gomme.

On peut très facilement déceler la présence de la gélatine en ce cas, au moyen de la liqueur de Nessler.

Le procédé de M. Trillat, basé sur l'insolubilité de la gélatine, est très long et peut être remplacé par celui que je vais exposer, qui est plus simple et plus expéditif, et qui est basé sur la propriété que possède la gélatine de réduire la liqueur de Nessler.

On prend dans un vase à précipité 20 cc. du sirop de gomme à essayer, et l'on y ajoute 4 cc. de liqueur de Nessler ; en agitant le mélange, on observe presque immédiatement la formation d'un précipité gélatineux, qui ne se dépose qu'après un temps assez long.

La couleur de ce précipité est brun-gris-plomb sale, lorsque le sirop est pur et non additionné de gélatine, et, dans ce cas, il ne se dépose pas de précipité, même après plusieurs jours.

Le précipité est gris sale lorsque le sirop de gomme contient de la gélatine, même lorsque celle-ci ne se trouve pas dans une proportion de plus de 5 p. 100. Le précipité se dépose plus rapidement lorsque la gélatine se trouve dans le sirop dans la proportion de 20 p. 100.

Les mêmes réactions sont obtenues lorsque le mélange examiné est soumis à l'ébullition.

Ce procédé donne des résultats très concluants, même lorsque la quantité de gélatine recherchée n'est que de 5 p. 100.

En tous cas, il est nécessaire, pour apprécier bien nettement les couleurs des précipités, d'opérer comparativement avec un sirop de gomme pur et avec le sirop à examiner.

A propos de la recherche des colorants étrangers dans les vins rouges par le formol,

Par M. H. Astruc, de la station œnologique du Gard.

Dans le numéro des *Annales de chimie analytique* de février 1907 (p. 52), MM. Ferdinand Jean et C. Frabot donnent un excellent mode opératoire pour appliquer aisément le formol à l'insolubilisation complète de la matière colorante naturelle des vins rouges *ordinaires*, selon les remarques de M. Trillat. En terminant, les auteurs de cette note demandent la collaboration des chimistes œnologues pour savoir si leur réaction est applicable aux vins de *tous* cépages.

Me trouvant avoir sous la main une collection assez complète d'hybrides teinturiers et quelques coupages où ces vins spéciaux entrent pour une part, j'ai essayé la méthode de MM. Jean et Frabot sans y rien changer, et j'ai constaté que les résultats sont

loin d'être satisfaisants pour les vins purs, et même pour leurs coupages, dès que la dose de vin teinturier atteint 3 à 5 p. 100 (1). Le filtratum passe très coloré en rouge, rouge-brun, marron, jaune foncé ou jaune, et les colorants essayés n'impriment à ces liquides que des tons intermédiaires divers, nullement caractéristiques, ni en rapport avec leurs teintes propres.

Avec les vins des cépages ordinaires : aramons, carignans et analogues, le procédé est parfait et permet de déceler à merveille le colorant étranger (2).

Il est regrettable que cet essai si simple ne puisse laisser autre chose, d'après nos expériences, qu'une présomption sur la présence d'un colorant ou d'un cépage teinturier dans le vin incriminé. Sur les mêmes liquides, la réaction de M. Blarez et celle de M. Bellier ont donné un résultat bien autrement net et intéressant.

Les cépages teinturiers essayés ont été les numéros en vogue de la collection Seibel, plants d'avenir aujourd'hui très répandus, ainsi que le Jacquez et l'Alicante Bouschet. Peu de vins courants de grande consommation sont exempts d'hybrides Bouschet, et, dans nos régions du moins, les méprises seraient nombreuses, si l'on se basait uniquement sur la réaction proposée par MM. F. Jean et Frabot.

Le réactif vanilline-acide chlorhydrique peut-il servir à caractériser les ferments solubles,

Par M. M. Emm. Pozzi-Escot.

Dans un travail de M. Max Vincent, dont un extrait a paru dans ce Receuil (t. X, 1905, p. 322) sous le titre : *Le réactif vanilline-acide chlorhydrique pour caractériser les ferments solubles*, l'auteur propose de se servir de la vanilline chlorhydrique pour caractériser les ferments dans les végétaux.

Or on sait que le réactif vanilline-acide chlorhydrique, réactif de couleur jaune, obtenu en dissolvant à froid de la vanilline dans l'acide chlorhydrique, colore en violet-pourpre toute une série de matières albuminoïdes ; l'amidon, lorsqu'il n'a pas été purifié avec grand soin, donne lui-même cette réaction, que donnent avec facilité et intensité l'ovalbumine, la peptone pure, la sérum-albu-

(1) En portant la dose de formol à 4 cc. et plus par essai, le résultat n'a pas été meilleur.

(2) Les colorants essayés ont été la fuchsine et diverses poudres vendues pour ce but frauduleux en 1903 et dans les années précédentes ; le formol en a décoloré quelques-uns, qui auraient pu passer inaperçus.

mine, les albumines végétales, la caséine, etc. *A priori* il paraît donc que la réaction de M. Max Vincent n'a aucune valeur pour caractériser les diastases, mais j'ai tenu à vérifier le fait expérimentalement.

J'ai préparé à l'état de pureté de l'amylase, de la pepsine et de la zymase ; ces substances donnent à froid la réaction de Max Vincent, mais elles la donnent aussi après avoir subi pendant une heure une température humide de 90° et après avoir ainsi perdu toute activité. Le lait donne aussi la réaction qu'il ait ou n'ait pas été bouilli.

Cette réaction est donc incapable de caractériser les substances de nature diastasique, et il est bien évident quelle ne pourrait servir, en ce qui concerne le beurre, qu'à mettre en évidence l'existence de substances albuminoïdes.

(*Escuelia nacional de agricultura y veterinaria Laboratorio de quimica. Lima*, *Pérou*).

Moyen de fixer les tuyaux en caoutchouc aux prises de gaz dans les laboratoires,

par M. Fernand Repiton.

Les chimistes savent par expérience combien est désagréable et quelquefois dangereuse la rupture des tuyaux en caoutchouc.

Le robinet à téton porte-caoutchouc a toujours un diamètre supérieur au téton des becs Bunsen ; il s'ensuit que le caoutchouc est distendu, se fatigue et, finalement, se déchire au robinet.

Les accidents sont possibles, dans le cas d'évaporations ou de calcinations, c'est-à-dire dans les opérations qui demandent un certain temps et qu'on ne surveille pas d'une façon continue.

Nous remédions à cet inconvénient dans notre laboratoire, en nous servant d'un ajutage en verre dont les entrées sont de diamètre différent, l'entrée *a* ayant le diamètre du téton des robinets à gaz du laboratoire, et l'entrée *b* ayant le diamètre du téton du bec Bunsen ou de tout autre appareil de chauffage. Cet appareil est relié à l'entrée *b* de l'ajutage en verre par un court tuyau en caoutchouc de plus petit diamètre que celui qui relie le téton du robinet à gaz à la grande entrée *a* de l'ajutage en verre.

En donnant un grand diamètre à l'entrée *a*, on évite les extinctions, lorsqu'on plie les tuyaux pour déplacer les appareils, car il passe toujours une tranche gazeuse suffisante pour empêcher l'extinction de l'appareil, ce qui ne se produit pas lorsque la section du tube à gaz est uniforme.

Nous employons exclusivement les tubes de caoutchouc en feuille anglaise, bien qu'ils soient plus coûteux.

Nous attachons et ligaturons avec du raphia les tubes aux robinets, ajutages de verre et appareils, ce qui n'abîme pas le caoutchouc.

Compte rendu du Ier Congrès international d'hygiène alimentaire, tenu à Paris du 22 au 27 octobre 1906.

Compte rendu sommaire des travaux de la IVe section,

Par M. X. Rocques.

(*Suite*) (1)

Sucres. — M. G. Bertrand a fait une très intéressante communication sur le dosage des sucres. Il a étudié très attentivement le mode de préparation et la composition de la liqueur cuivrique, l'influence de la durée de l'ébullition, le mode de titrage du cuivre réduit.

Finalement, il a indiqué la technique adoptée par lui, et il a assuré l'exactitude et la rapidité des dosages.

M. E. Roux a appelé l'attention sur le peu de précision du dosage des sucres par réduction. On opère généralement sur 50 milligrammes de sucre; une erreur de 1/4 de milligramme, limite de la précision à laquelle on peut prétendre, représente un écart de 1/2 p. 100 de la matière dosée. Comme les méthodes par réduction sont encore les meilleures, il en résulte que, pratiquement, le dosage des sucres et de l'amidon ne peut être fait à plus de 1/2 p. 100 près.

Eaux. — M. André a fait un rapport sur les eaux destinées à l'alimentation et sur les mesures à prendre pour assurer leur pureté.

En ce qui concerne les mesures d'ordre administratif, le rapport n'a pas soulevé de discussion, tous les membres de la section ayant été d'avis que ces mesures doivent être prises de telle manière que leur efficacité soit certaine.

La discussion a porté principalement sur le contrôle de l'eau par l'analyse ; à ce point de vue, on a reconnu qu'il n'était pas possible de donner des limites fixes et invariables à la proportion des divers éléments. Ces normes ne peuvent être données que pour une région bien déterminée et quelquefois très restreinte. La teneur en chlorures, par exemple, qui est une indication précieuse permettant de caractériser la souillure d'origine animale,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 103.

présente de telles variations dans les eaux pures qu'il est nécessaire de procéder par comparaison.

Comme l'a très justement fait remarquer M. Bellier, il y a surtout là des questions d'espèces, et la fixation de normes générales pourrait être plus nuisible qu'utile.

Au sujet de l'analyse bactériologique, M. Chassevant a fait remarquer très judicieusement qu'on a maintenant une tendance à donner trop d'importance aux résultats de cette analyse au détriment de l'analyse minérale, et que cette dernière, loin de mériter la défaveur, est, au contraire, fort intéressante et absolument nécessaire.

Chocolats et cacaos. — MM. Bordas et Touplain ont fait d'intéressantes communications sur l'analyse des cacaos, des chocolats au lait, etc.

Au sujet du dosage de l'amidon, M. Roux a fait une observation très juste : rappelant les intéressants travaux que M. Maquenne et lui ont entrepris sur ce sujet, il a montré que la méthode employée pour le dosage de l'amidon avait une grande influence sur les résultats obtenus et que, pour obtenir des résultats analytiques comparables, il était nécessaire de fixer dans tous ses détails la méthode employée.

Vins. — La section avait à discuter les rapports suivants :

Analyse des vins, par M. X. Rocques ;

Unification des méthodes d'analyse des vins, par M. Mathieu ;

Sur l'interprétation des analyses des vins, par M. Mathieu ;

Exposé critique des méthodes d'analyse des vins, par M. Roos;

Résumé des opérations analytiques à effectuer sur les vins objet d'un litige, par M. Roos.

L'analyse des vins ayant fait depuis assez longtemps l'objet d'un grand nombre de travaux, il semble qu'il soit possible maintenant de prendre des décisions sur le choix des méthodes analytiques, décisions qui devraient, bien entendu, subir des modifications au fur et à mesure que des progrès seraient réalisés.

La première question qu'il est utile de poser est celle-ci :

Quels sont les dosages ou recherches qu'il est nécessaire d'effectuer pour la recherche de la fraude?

Les dosages ou déterminations suivantes sont reconnus nécessaires : alcool, extrait, matières réductrices, acidité fixe et volatile, cendres, sulfates, chlorures, acide tartrique total et potasse totale, acide sulfureux, recherche qualitative des matières colorantes étrangères et des principaux antiseptiques (acides salicylique, benzoïque, fluorhydrique, saccharine), recherche des acides minéraux libres et recherche de l'acide citrique, cette dernière étant effectuée par la méthode de M. Denigès.

Au sujet du dosage de l'extrait sec, il est d'usage actuellement de faire figurer dans les résultats analytiques le dosage de l'extrait

par évaporation au bain-marie et celui obtenu par évaporation dans le vide à la température ordinaire. Le dosage à 100° est le plus répandu, et c'est, d'ailleurs, celui qui figure dans la plupart des méthodes officielles (en France, la méthode du Comité consultatif des arts et manufactures) et dont on fait usage pour déterminer le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait réduit}}$ qui sert à apprécier le vinage.

Or, ce dosage est très défectueux, et les chimistes œnologues signalent depuis longtemps les inconvénients qu'il présente en raison de sa variabilité.

C'est cette considération qui a décidé la section à abandonner l'extrait sec à 100° pour faire figurer désormais uniquement dans les analyses de vin l'extrait déterminé par évaporation dans le vide. L'inconvénient de cette détermination est d'exiger 4 jours, mais, en adoptant le mode opératoire de MM. d'Arsonval et Bordas, on peut réduire à quelques heures la durée de l'opération.

Une autre question intéressante est celle-ci :

Est-il nécessaire de doser la glycérine dans les analyses courantes de vin ayant pour objet la recherche des fraudes?

Ce dosage est long et peu aisé. Il présenterait un très grand intérêt pour la détermination du vinage si, comme on le pensait à la suite des recherches de Pasteur, le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{glycérine}}$ était sensiblement constant ; mais des recherches récentes ont montré que la glycérine est un produit assez variable de la fermentation alcoolique. Les expériences de M. Laborde à ce sujet sont particulièrement suggestives.

M. Semichon a signalé que, dans les moûts additionnés d'acide sulfureux, comme dans les moûts additionnés de fluorures (Effront), on obtient des quantités plus faibles de glycérine que dans les moûts non additionnés.

M. Mathieu a observé que la richesse des moûts en acidité influe sur la production de la glycérine, les moûts moins acides donnant, à degré alcoolique égal, moins de glycérine.

M. Roos a fait des études desquelles il paraît résulter que, si le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{glycérine}}$ présente de grandes variations, le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{acide succinique}}$ serait peu variable : il poursuit l'étude de cette question.

Le résultat de la discussion a été que le dosage de la glycérine n'est pas indispensable dans la plupart des cas.

Au sujet du mode de détermination des éléments qu'il est nécessaire d'effectuer, l'accord s'est fait sur les bases du rapport de M. Rocques.

L'interprétation du résultat des analyses est, sans contredit, la partie la plus délicate de la tâche du chimiste.

S'il est utile d'établir des bases générales d'appréciation, il est très dangereux d'enfermer l'expert dans des limites bien déterminées qui ne peuvent être qu'une entrave pour lui, pendant qu'elles sont souvent une sécurité donnée aux fraudeurs.

La principale règle est ici la prudence et la nécessité de se documenter et de comparer toutes les fois que cela est possible le vin à examiner avec un vin ou des vins de même origine.

Cette préoccupation a été le point de départ d'un vœu adopté par la section, vœu qui avait été présenté par M. le sénateur Calvet et qui a été étendu à tous les produits naturels :

« Le Congrès émet le vœu :

« Que, pour organiser le contrôle des produits naturels (notamment des vins et eaux-de-vie de vin), il soit publié chaque année, par les soins des divers Etats, les documents analytiques des laboratoires officiels donnant la composition de ces produits, en tenant compte des diverses régions et des modes de production ».

Au sujet des moyens d'appréciation que les chimistes peuvent employer pour la recherche du mouillage, qui est la fraude principale des vins, il y a lieu de citer celui qu'a indiqué M. Halphen et qui consiste à se servir du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ (voir plus haut, p. 129, le mémoire de M. Halphen).

Antiseptiques et substances étrangères dans les denrées alimentaires. — On a signalé quelquefois la présence, dans les denrées alimentaires non fraudées, de traces de corps y existant, à l'état normal et pouvant faire penser aux chimistes chargés de les analyser qu'ils ont été additionnés de substances étrangères. Dans cet ordre d'idées, la section a reçu des communications de MM. le docteur Périer, de Rennes ; Pellet, de Paris, et Ferreira da Silva, de Porto.

M. Périer a trouvé, dans un certain nombre de produits alimentaires, notamment des viandes et des poissons fumés, des traces de formol (0 milligr.03 à 2 milligr.6 p. 100 de substance), qu'il a caractérisé par la réaction indiquée par M. Voisenet.

M. Périer a demandé, en conséquence, qu'on tienne compte de ce fait dans les réglementations ; il y aurait danger, dit-il, à demander la prohibition absolue du formol, et il conviendrait seulement de fixer une limite maxima.

C'est exactement ce qu'on demandé MM. Pellet et Ferreira da Silva relativement à l'acide salicylique. On sait que certains vins de provenance portugaise avaient été refusés au Brésil parce qu'ils avaient été reconnus salicylés. Or, des recherches effectuées sur les vins portugais ont montré que certains de ces vins don-

naient faiblement, mais d'une façon appréciable, la réaction de l'acide salicylique. Dans un de ces vins, on a, par la méthode colorimétrique de M. Pellet, décelé 0 milligr. 85 d'acide salicylique par litre,

On a également signalé la présence de traces d'acide salicylique dans certains fruits, notamment dans les fraises.

MM. Ferreira da Silva et Pellet ont proposé, en conséquence, d'émettre le vœu suivant :

« Il n'y a pas lieu d'affirmer le salicylage ni de condamner les vins ou les autres produits alimentaires, lorsque le dosage n'indique pas une quantité d'acide salicylique supérieure à 10 milligr. par litre ou par kilogramme ».

Il a paru à la section qu'il était très hasardeux de fixer une telle limite, qu'on ne pouvait généraliser des faits qui, en somme, ne s'observent pas d'une manière constante et, qu'en résumé, il fallait seulement appeler sur eux l'attention des chimistes analystes, de manière à éviter des erreurs très regrettables.

MM. Rocques et Fayolle ont présenté à ce sujet le vœu suivant, qui a été adopté.

« Lorsque les opérations d'expertise ont décelé la présence d'un produit dont l'introduction dans les matières alimentaires est interdite, l'expert ne devra conclure à une addition frauduleuse de cette matière qu'après avoir déterminé, par comparaison avec des produits naturels, si la quantité constatée ne peut pas exister naturellement dans le produit examiné ».

M. Ferreira da Silva a envoyé une note relative au reverdissage des conserves de légumes au moyen des sels de cuivre. On sait que, en France, une ordonnance de police, qui interdisait dans le département de la Seine cette opération, a été rapportée à la suite d'un rapport de M. Grimaux au Comité consultatif d'hygiène de France. Dans d'autres pays (Italie, Belgique, Suisse), on tolère le reverdissage, qui doit être limité à 100 milligr. par kilogr. de légumes égouttés.

M. Ferreira da Silva a demandé que le Congrès émit le vœu suivant : « En présence des données nouvelles de la science, le reverdissage des pois et autres légumes, jusqu'à la limite de 50 milligr. par kilogr. de légumes égouttés, ne constitue pas une falsification et n'est susceptible de porter aucune atteinte à la santé ».

La section n'a pas cru devoir admettre ce vœu.

Appareils divers. — Un certain nombre d'appareils ont été présentés à la section. Citons d'abord le dispositif très ingénieux au moyen duquel MM. d'Arsonval et Bordas opèrent la distillation ou la dessiccation dans le vide à l'aide des basses températures (Voir cet appareil dans le numéro de ce Recueil de janvier 1907, p. 4).

M. Chaumont a présenté un appareil qu'il appelle *cyathomètre* et qui est destiné à empêcher la fraude des produits alimentaires liquides. Cet appareil, ayant la forme d'un tube et muni d'un flotteur témoin, est disposé dans le récipient rempli de liquide, Au fur et à mesure qu'on vide le récipient, le témoin descend et indique le niveau du liquide. Mais, par suite d'un dispositif spécial, ce témoin ne peut pas remonter, de sorte que, si, le récipient étant partiellement vidé, on veut frauduleusement le remplir à nouveau, le témoin indique immédiatement la fraude. En somme, M. Chaumont apporte une solution du problème que M. Alglave avait posé pour la réalisation du monopole de l'alcool, et M. Chaumont vise un but analogue lorsqu'il indique, comme application de son appareil, la création d'un impôt dit *cyathaire*.

M. Bruno a présenté un petit appareil servant à éviter les émulsions qui se produisent fréquemment lorsqu'on épuise des liquides par l'éther ou par d'autres dissolvants.

Les flacons sont disposés horizontalement autour d'un petit cylindre, qu'on peut faire tourner lentement, de manière à éviter les secousses et à renouveler les surfaces.

M. Truchon a présenté son ébullioscope, qui donne, comme on le sait, d'excellents résultats.

MM. Joulin et Truchon ont présenté un féculomètre d'un usage facile et donnant des résultats précis.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'or par voie humide dans les sables aurifères. — M. A. FOURNIER (*Comptes rendus* du 18 février 1907). — L'auteur additionne le sable à examiner de 5 à 10 p. 100 de MnO^2 exempt d'or ; après mélange intime, il traite par HCl pur pendant 24 heures à froid, puis au bain-marie, jusqu'à ce que la liqueur, de rouge et noirâtre qu'elle était, s'éclaircisse complètement ; après décantation et lavage à l'eau acidulée, il réduit au bain-marie jusqu'à consistance pâteuse *à chaud* ; il précipite la liqueur encore chaude par une quantité suffisante d'alcool à 95° ; après agitation vigoureuse, repos de 48 heures et décantation, on obtient une liqueur alcoolique tenant en solution tous les chlorures solubles dans l'alcool.

L'alcool présente sur l'eau les avantages suivants : il élimine plusieurs corps nuisibles, notamment la silice ; il permet la précipitation plus rapide des sulfures et facilite leur agglomération ; il se précipite une quantité de soufre beaucoup moins abondante

qu'en solution aqueuse, en présence du fer au maximum ; il permet d'éliminer entièrement le fer.

On porte au bain-marie la solution alcoolique, et l'on fait passer un courant de H^2S pur pendant 5 à 6 heures, si l'on a opéré sur 200 gr. de sable, et pendant 12 heures si l'on a opéré sur une plus grande quantité (1 à 10 kgr.).

Les sulfures insolubles sont recueillis et lavés à l'eau bouillante légèrement chlorhydrique, puis à l'eau ; on traite au bain-marie les sulfures par HCl bien exempt d'AzO^3H ; après filtration et lavage, on reprend par HCl avec quelques gouttes d'AzO^3H ; on évapore à siccité ; on reprend deux fois par HCl, puis par l'eau. La solution des métaux précieux ainsi obtenue peut être reprécipitée par H^2S, si l'on craint encore quelques traces de fer, ou traités pour la séparation et l'isolement des métaux précieux (AzH^4Cl, acide oxalique, etc.).

Cette méthode, dit l'auteur, est peut-être moins sensible que la fusion plombeuse, qui, sur 100 gr. de minerai, permet de déceler 29 gr. d'or à la tonne, tandis que, par la voie humide, il faut opérer sur 1 kilogr., mais, pour l'évaluation de très faibles quantités d'or, l'auteur lui donne la préférence, au point de vue de l'exactitude, à condition d'opérer, bien entendu, sur un poids suffisant de matière.

Préparation de l'oxygène pur. — MM. SEYEWETZ et POIZAT (*Comptes rendus* du 14 janvier 1907). — Les auteurs utilisent la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, signalée déjà par Gahring en 1889. Ils opèrent en liqueur acide et font arriver le permanganate dans l'eau oxygénée.

L'appareil se compose d'un flacon (dans lequel on place l'eau oxygénée) muni d'un bouchon percé de trois trous.

Dans l'un de ces trous est adapté un entonnoir à robinet, destiné à faire écouler le permanganate de potasse ; le deuxième trou est traversé par la grande branche d'un siphon plongeant jusqu'au fond du flaçon et permettant de vidanger l'appareil ; le troisième laisse passer le tube à dégagement de l'oxygène. La branche du siphon qui plonge dans l'intérieur du flacon est coudée de façon que la solution de permanganate qui s'écoule de l'entonnoir à robinet tombe sur cette branche, au lieu de tomber, goutte à goutte dans l'eau oxygénée ; on obtient ainsi un dégagement d'oxygène plus régulier, car le permanganate s'étale à la surface de l'eau oxygénée, ce qui empêche l'oxygène de se dégager par saccades.

Les proportions que les auteurs conseillent d'employer sont les suivantes :

Dans le tube à entonnoir :

Permanganate de potasse	25 gr.
Eau.	500 cc.
SO^4H^2 concentré	50 cc.

Dans le flacon :

Eau oxygénée à 10 volumes. . . 500 cc.

On obtient ainsi 10 litres d'oxygène ne contenant, comme impuretés, que des traces de chlore et d'ozone ; on se débarrasse du chlore en faisant passer le gaz à travers un laveur à potasse.

Nouvelle formule pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles. — M. E. LENOBLE (*Bull. de la Soc. chimique du Nord* du 20 février 1907). — La formule proposée par M. Lenoble est très simple et n'exige que la détermination de l'humidité et des cendres. Soit *k* la somme de ces deux poids ; le pouvoir calorifique du combustible s'exprime par la formule :

$$P = 87,4 \ (100 - k)$$

Cette formule donne, suivant l'auteur, des résultats très voisins de celle de M. Goutal (voir *Annales de chimie analytique, 1896*, p. 169, et *1903*, p. 1).

Recherche du méthanal dans les végétaux verts. — M. KIMPFLIN (*Comptes rendus* du 21 janvier 1907). — L'auteur s'est servi comme réactif du sulfate de méthylparamidophénol, léquel donne, avec le méthanal, une coloration rouge-grenat, qui paraît caractéristique de cet aldéhyde.

L'auteur constate la présence du méthanal dans les végétaux verts en opérant de la manière suivante : une solution concentrée de bisulfite de soude, additionnée d'un excès de méthylparamidocrésol, est introduite dans un long tube vertical se terminant par un tube capillaire effilé ; le tube capillaire est introduit dans la feuille d'un *Agave mexicana*. La plante étant restée exposée à la lumière pendant quelque temps, et le liquide ayant pénétré dans la feuille, on sectionnne la partie imprégnée, et on la plonge dans l'alcool absolu, puis on examine une coupe montée dans une goutte d'eau.

On constate alors, dans un grand nombre de cellules du parenchyme vert, la formation d'un précipité rouge, qui se présente, soit en trainées, soit en taches à contours plus ou moins réguliers, dont la couleur est identique à celle obtenue par l'action directe du réactif sur le méthanal.

Les soufres urinaires. — M. DESMOULIÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er octobre 1906). — Le soufre urinaire se trouve sous deux états : 1° à l'état de *soufre acide* ou complètement oxydé, comprenant le soufre des sulfates métalliques (acide sulfurique préformé) et le soufre des dérivés sulfoconjugués ; 2° à l'état de *soufre neutre* ou incomplètement oxydé (sulfo-

cyanure, cystine, taurine, etc.). Le soufre neutre se trouve par différence entre le soufre total et le soufre acide.

On a proposé divers procédés de dosage du soufre total, et voici les opérations que nécessite chacun d'eux :

1° Evaporation au bain-marie de l'urine additionnée de nitrate de soude et de carbonate de soude ; calcination lente ; traitement du résidu refroidi par l'eau bouillante acidulée par HCl ; précipitation par le chlorure de baryum ; filtration, calcination du précipité et pesée (Moreigne) ;

2° Evaporation de l'urine au bain-marie, addition d'AzO^3H fumant au résidu refroidi ; chauffage au bain-marie pour chasser l'acide ; évaporation avec HCl pour séparer la silice ; précipitation par le chlorure de baryum (Mohr) ;

3° Traitement de l'urine par le chlorate de potasse et HCl : ébullition jusqu'à décoloration ; addition de chlorure de baryum au liquide décoloré ; chauffage au bain-marie pendant quarante minutes et filtration (Follin) ;

4° Traitement de l'urine par le bioxyde de sodium ; évaporation à consistance sirupeuse ; addition nouvelle de bioxyde de sodium ; chauffage au rouge naissant à l'aide d'une lampe à alcool, afin de ne pas introduire de soufre (ce qui serait à craindre avec le gaz d'éclairage) ; nouvelle addition de bioxyde de sodium pendant le chauffage ; après refroidissement, traitement par l'eau ; filtration ; acidulation par HCl ; dosage de SO^4H^2 à l'aide du chlorure de baryum (Modrakowski).

Les essais faits par M. Desmoulière sur trois urines, dont la première était normale, tandis que les deux autres provenaient de malades atteints de cystinurie, lui ont permis de constater qu'il existe des écarts assez considérables dans les résultats donnés par ces quatre procédés. Avec les procédés de MM. Moreigne et Modrakowski, on obtient des chiffres exacts ; avec ceux de MM. Mohr et Follin, on ne détruit pas la totalité du soufre neutre. M. Desmoulière préfère la méthode de M. Moreigne ; lorsqu'on a recours à celle de M. Modrakowski, on doit vérifier la pureté du bioxyde de sodium employé, car on trouve dans le commerce des bioxydes contenant des sulfates.

Pour doser le soufre des sulfates et celui des dérivés sulfo-conjugués, Salkowski a proposé le procédé suivant, consistant à ajouter à l'urine une solution d'hydrate de baryte et de chlorure de baryum ; on précipite ainsi à l'état de sels barytiques les sulfates, les urates, les phosphates, les carbonates, etc. ; par lavage à l'eau acidulée à l'aide de AzO^3H, on isole le sulfate de baryte, qu'on pèse ; les eaux-mères renferment les sulfoconjugués, dont les sels barytiques sont solubles ; on les décompose en les faisant bouillir avec HCl, et SO^4H^2 mis en liberté donne, avec le chlorure de baryum, un précipité de sulfate, qu'on dose.

Ce procédé est simple en apparence, mais le précipité qu'on

obtient avec la solution alcaline de chlorure de baryum est d'un lavage long et difficile,

M. Desmoulière propose d'opérer de la manière suivante :

1° *Dosage du soufre acide.* — On prend 100 cc. d'urine, qu'on additionne de 10 cc. d'HCl pur ; on fait bouillir pendant un quart d'heure, et l'on ajoute un excès de chlorure de baryum ; on dose le sulfate de baryte par la méthode ordinaire.

2° *Dosage du soufre des sulfoconjugués.* — On prend 125 cc. d'urine, qu'on additionne de 125 cc. d'un mélange de solution saturée de baryte (2 parties) et de solution saturée de chlorure de baryum (1 partie) ; on agite et l'on filtre ; 200 cc. du filtratum, correspondant à 100 cc. d'urine, sont additionnés de 20 cc. d'HCl pur ; on fait bouillir pendant un quart d'heure, et l'on dose le sulfate de baryte par la méthode ordinaire.

La différence entre les deux chiffres donne la proportion du soufre des sulfates.

Baumann a proposé, pour le dosage du soufre des sulfates et du soufre des sulfoconjugués, un autre procédé, qui est très employé ; cette méthode consiste à doser SO^4H^2 des sulfates en précipitant par le chlorure de baryum l'urine additionnée d'acide acétique et en opérant cette précipitation à la température du bain-marie ; SO^4H^2 des phénols-sulfates est déterminé ensuite par ébullition de la liqueur filtrée en présence d'HCl pur ; or, dans la première phase de l'opération, les phénols-sulfates sont partiellement décomposés.

D'autre part, avec certaines urines, il peut y avoir précipitation d'urate de baryte, sel insoluble, qui fournit, pendant la calcination, de la baryte devant fausser le dosage.

Enfin, lorsqu'on pratique la précipitation à la chaleur du bain-marie en milieu acétique, on pourrait supposer qu'il ne se forme pas de phosphate de baryte insoluble ; or, si, après calcination du précipité, on reprend celui-ci par AzO^3H dilué et chaud, on obtient, après filtration, une liqueur donnant un précipité caractéristique avec le molybdate d'ammoniaque. L'erreur dans le dosage des sulfates urinaires peut être telle qu'on obtienne un chiffre de sulfates métalliques supérieur au chiffre du soufre total ; ainsi, dans une urine qui avait fourni, d'après les procédés ci-dessus recommandés par M. Desmoulière :

Soufre neutre. . . .	0 gr. 462
— conjugué . . .	0 139
— préformé . . .	1 810
Soufre total . .	2 gr. 411

le procédé Baumann a donné, pour les sulfates préformés, le chiffre de 2 gr. 469, supérieur à la teneur de l'urine en soufre total. Même en acidulant l'urine avec une quantité d'acide acétique supérieure au dixième du volume de l'urine, le précipité renferme une proportion notable de phosphate de baryte.

On ne peut attribuer la présence de ce phosphate à celle de matières organiques urinaires, attendu que, si l'on opère sur une solution contenant du sulfate de soude et du phosphate de soude, au lieu d'opérer sur une urine, le précipité obtenu en présence de l'acide acétique et à la température du bain-marie contient de l'acide phosphorique.

Les lavages du précipité à l'eau bouillante additionnée d'acide acétique, jusqu'à absence de réaction des eaux de lavage au molybdate d'ammoniaque, n'arrivent pas à priver ce précipité d'acide phosphorique. On n'obtient pas un meilleur résultat en remplaçant l'acide acétique par HCl.

Peut-être est-il permis de supposer qu'il se forme des composés doubles.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'uranium et du vanadium. — M. A. N. FINN (*Jour. of amer. chem. Society*, 1906, p. 1443). — La méthode suivante est particulièrement applicable à la détermination de l'uranium en présence du vanadium, surtout dans le minerai appelé *carnolite,* qui est, comme on le sait, un vanadate de potassium et d'uranium. Ce minerai est décomposé par SO^4H^2, et l'uranium est précipité en solution alcaline à l'état de phosphate. Les détails de la méthode sont les suivants : une portion du minerai est dissoute dans SO^4H^2 étendu (1 pour 5), et la solution obtenue est évaporée jusqu'à ce que les fumées de SO^4H^2 apparaissent; le résidu est traité par l'eau, et la solution obtenue est portée à l'ébullition avec un excès de carbonate de soude jusqu'à précipitation complète; le précipité est réuni sur un filtre et lavé; on le redissout dans la plus petite quantité possible de SO^4H^2; la solution est étendue suffisamment et reprécipitée par le carbonate de soude à l'ébullition, et le précipité est filtré, puis lavé. Ce précipité est constitué par du fer, de l'alumine, etc., tandis que l'uranium et le vanadium restent dans les filtrata; ceux-ci sont réunis, puis acidifiés par SO^4H^2, et l'on ajoute du phosphate d'ammoniaque; le mélange est porté à l'ébullition, puis rendu alcalin à l'aide de l'ammoniaque; l'ébullition est maintenue pendant 5 minutes environ, après quoi l'on filtre le précipité, et on le lave avec de l'eau chaude contenant un peu de sulfate d'ammoniaque. Le filtratum contient le vanadium, et le précipité est constitué par du phosphate d'uranium. Le premier est acidifié avec SO^4H^2 et traité par l'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il prenne une teinte bleue ; on fait bouillir, afin de chasser SO^2, et l'on titre à chaud avec une solution de permanganate de potasse. Le facteur, pour

le fer correspondant à cette solution, multiplié par 1.631, donne la proportion de V^2O^5.

Le précipité de phosphate d'uranium est dissous dans SO^4H^2 ; la solution obtenue est additionnée de zinc granulé; la réduction dure au moins pendant trente minutes ; on sépare au bout de ce temps, au moyen d'un tampon d'amiante, le zinc non dissous, et la solution est titrée à la température de 60° avec une solution de permanganate de potasse. Le facteur fer de cette dernière solution, multiplié par 2,5167, donne la proportion de U^3O^8 ; on multiplie par 2,133 pour avoir l'urane-métal.

H. C.

Nouvelle méthode systématique d'analyse qualitative, comprenant tous les éléments métalliques. — M. A. NOYES (*Chemical News*, p. 189) (*Suite*) (1). — *Procédé 34.* — Filtrer 0cc.5 de la solution sulfurique (P. 33), si elle n'est pas limpide, et ajouter 5cc. de solution de molybdate d'ammoniaque, puis chauffer le mélange vers 60°-70°. S'il se produit un précipité, et si H^2S donne aussi un précipité dans la solution fluorhydrique (P. 31), diluer une autre portion de 0cc.5 de la solution avec 3cc. d'eau et placer le mélange au bain-marie, en y faisant barboter pendant 20 minutes un courant de H^2S ; filtrer ; faire bouillir le filtratum pour enlever H^2S, puis ajouter 5cc. de solution molybdique (le précipité et la solution sont rejetés).

Notes. — 1. S'il n'y a aucun précipité, absence de phosphate et d'arséniate. La formation d'un léger précipité jaune indique la présence de l'un ou de l'autre de ces composés, et, après le traitement par H^2S, il prouve la présence du phosphate seul.

2. L'acide arsénique donne à chaud, avec la liqueur molybdique, un précipité jaune entièrement comparable à celui donné par le phosphate, mais, par le passage du courant de H^2S, l'arsenic est précipité et séparé comme il a été dit plus haut.

3. Pour que l'essai du phosphate soit sensible, il est nécessaire d'ajouter le réactif en grand excès et de chauffer la solution ; dans ces conditions, on peut reconnaître 0 milligr. 1 de PO^4.

Procédé 35. — Au reste de la solution (P. 33) on ajoute de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la solution soit nettement alcaline, puis 5 à 10cc. de sulfhydrate d'ammoniaque incolore, et on laisse digérer dans un vase couvert à 50-60° pendant 50 minutes, en agitant fréquemment ; on filtre et on lave le précipité à l'eau chaude. (Si le précipité est encore coloré en orangé, on le remet dans le vase, et on le chauffe pendant 10 à 50 minutes avec de l'ammoniaque diluée de son volume d'eau puis on filtre). (Précipité, P. 36 ; filtratum, P. 39).

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 302 et 380, et *1907*, p. 67.

Notes. — 1. S'il n'y a aucun précipité avec l'ammoniaque, il y a absence d'étain, de titane, de tantale et de niobium ; le défaut de précipité avec le sulfhydrate d'ammoniaque indique l'absence des trois derniers composés. Un filtratum rouge-orangé montre la présence de molybdène ; un filtratum jaune, l'absence de ce dernier. Un filtratum brun indique la présence du vanadium.

2. L'ammoniaque précipite à l'état d'hydrates l'étain, le titane, le niobium, le tantale et le fer. S'il existe du tungstène seul, celui-ci est dissous complètement par l'ammoniaque ; il en est de même du molybdène, et ces deux éléments restent aussi dissous par l'addition de sulfhydrate d'ammoniaque. L'hydrate stannique est complètement dissous lorsqu'on le met en digestion avec le sulfhydrate d'ammoniaque. L'hydrate ferrique est transformé par ce réactif en sulfure de fer noir insoluble. Le molybdène en proportion de 1 milligr colore la solution de sulfhydrate d'ammoniaque en rouge-orangé ; le vanadium donne, en petites proportions, une coloration brun-verdâtre.

Procédé 36. — Le précipité insoluble dans l'ammoniaque et dans le sulfhydrate d'ammoniaque (P. 35) est transvasé avec son filtre dans une capsule ; on le traite par un mélange de 5 à 15 cc. d'H^2O^2 en solution à 3 p. 100 et 1 à 3 cc. d'HCl (D = 1.12) ; on chauffe jusqu'à décomposition complète de H^2O^2 ; on agite pendant une ou deux minutes, puis on filtre, en employant le vide si l'insoluble est trop considérable. (Si l'insoluble est considérable, et la solution fortement colorée, on dissout celui-ci dans HFl, et l'on traite la solution de celui-ci de nouveau par P. 33 et 35, en omettant seulement l'addition de sulfhydrate d'ammoniaque). Le résidu insoluble est lavé. (Résidu, P. 37 ; solution, P. 38).

Notes. — 1. Une solution jaune ou rouge-orangé donnée par H^2O^2 montre la présence du titane ; une solution incolore indique son absence. Un résidu non dissous dans H^2O^2 n'est cependant pas toujours une preuve de la présence du tantale.

2. Lorsque le titane se trouve en quantité considérable, une proportion assez notable de celui-ci reste indissous par le traitement à $H^2O^2 + HCl$, et cette partie insoluble ne peut pas être pratiquement mise en solution par un nouveau traitement avec un mélange frais de ces réactifs. Dans ce cas, et s'il existait du tantale, il faudrait redissoudre l'insoluble dans HFl, évaporer en présence de SO^4H^2, reprécipiter par l'ammoniaque et retraiter par H^2O^2 comme plus haut. Une proportion modérée de niobium se dissout complètement ou presque complètement dans le mélange d'$H^2O^2 + HCl$. Le tantale en petite ou en grande quantité se divise lui-même dans le résidu et dans la solution ; une moitié reste dans l'insoluble, tandis que l'autre moitié passe dans la solution. Lorsque l'étain et le titane sont tous deux présents en grande quantité dans la substance, le premier élément est retenu

en forte proportion dans le précipité formé par le sulfhydrate d'ammoniaque, et, par traitement avec H^2O^2, on obtient une grande quantité d'insoluble, comme aussi avec HFl concentré. On peut remettre cet insoluble en solution par fusion avec Na^2CO^3 et S.

3. HCl est ajouté à H^2O^2 pour rendre plus soluble l'hydrate d'acide titanique, et aussi pour rendre plus intense la coloration produite par ce composé.

4. Si le titane est présent dans la proportion de 0 milligr.1, la solution dans H^2O^2 montre une coloration jaune nettement visible. Si, au contraire, la proportion est de 100 milligr., cette solution est d'un rouge-orangé foncé. La production de cette coloration jaune ou rouge-orangé constitue un essai caractéristique pour le titane. Lorsque le titane se trouve dans la proportion de 2 milligr., et s'il n'y a pas de niobium ou si celui-ci n'existe qu'en quantité très faible, on peut confirmer la réaction du titane signalée plus haut par un traitement avec le zinc, qui donne une coloration rouge-violacé. Pour déterminer approximativement la quantité de titane, on peut comparer la coloration donnée par l'eau oxygénée avec celle produite par une quantité pesée de TiO^2, qu'on dissout dans un peu d'HFl, puis, après évaporation, avec 1 cc. de SO^4H^2 ($D = 1.84$) jusqu'à apparition des fumées ; on traite par H^2O^2, et l'on dilue la solution jusqu'à obtenir la même teinte que celle donnée dans le premier essai.

5. Le vanadium, même en petite quantité, donne aussi une coloration jaune-orangé ou rouge-orangé avec l'eau oxygénée, mais cet élément n'accompagne pas le titane ; il reste toujours en solution dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Le molybdène donne aussi une coloration jaune, mais beaucoup plus faible pour une même concentration. Le tungstène ne donne aucune coloration.

6. La coloration jaune ou rouge donnée par H^2O^2 avec le titane est probablement due à la formation d'un composé double $TiO^2xH^2O^2$.

Procédé 37. — Le filtre contenant le précipité insoluble dans H^2O^2 et HCl (P. 36) est traité à plusieurs reprises par 2 cc. d'HFl à 48 p. 100. A la solution obtenue on ajoute 1 cc. de AzO^3H ($D = 1.42$), et l'on évapore à siccité ; on dissout le résidu dans 1 cc. d'HFl ; on ajoute 0gr.5 de K^2CO^3 solide ; on évapore la solution à siccité, et l'on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il devienne d'un blanc d'émail ; on dissout celui-ci dans 2 à 3 cc. d'eau ; on fait bouillir la solution pour la ramener au volume de 0cc.5, puis on ajoute 0cc.5 d'eau, et l'on abandonne au repos pendant dix minutes. Si une substance grossièrement cristalline se sépare, on chauffe légèrement le liquide, et l'on ajoute de l'eau par petites portions, jusqu'à dissolution complète de la substance cristalline, puis on laisse la solution en repos pendant dix mi-

nutes. (Si la substance cristalline déposée exige plus de 2 cc. d'eau pour être redissoute, on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 (D = 1.84) ; on évapore le mélange jusqu'à apparition de fumées ; on additionne le résidu de 5 cc. d'eau, et l'on traite la solution par P. 35 et 36). (Le précipité et la solution sont rejetés).

Notes. — 1. Un précipité blanc ou grisâtre, lourd, translucide, d'apparence visqueuse, mais non grossièrement cristallin ou légèrement floconneux, prouve la présence du tantale ; la non formation d'un abondant précipité indique son absence.

2. La solution dans HFl est évaporée avant l'addition de K^2CO^3 pour volatiliser le SiO^2 qui peut provenir du disque du papier à filtrer, et qui permettrait au tantale de rester en solution. AzO^3H est ajouté pour empêcher toute perte de tantale par volatilisation. (Voir P. 3, N. 4).

3. Lorsqu'il existe beaucoup de tantale, un précipité cristallin très délié, blanc, de K^2TaFl^7 se forme quand on ajoute K^2CO^3 ; 10 cc. d'une solution saturée de ce sel dans l'eau, à laquelle on ajoute une petite quantité d'HFl, ne contiennent que 23 milligr. de Ta ; mais, quand cet élément ne se trouve qu'en petite quantité, il est nécessaire d'enlever l'excès d'HFl par évaporation et calcination et de faire bouillir la solution du résidu obtenu dans le but de convertir ce fluorure en oxyfluorure beaucoup moins soluble ($2K^2TaFl^7.Ta^2O^5$). Cet oxyfluorure se sépare alors sous forme d'un précipité lourd, translucide, d'aspect visqueux, d'apparence très caractéristique. Si le résidu est trop chauffé, le tantale se sépare sous la forme d'un précipité plus léger, plus floconneux et d'aspect moins caractéristique.

4. K^2TiFl^6 est comme K^2TaFl^7 difficilement soluble. 10 cc. d'une solution de ce sel dans l'eau à 20° contiennent seulement 25 milligr. de Ti. Celui-ci peut être séparé du tantale par le traitement à H^2O^2. Il est facilement distingué par son apparence ; il se présente sous la forme de cristaux blancs semi-transparents et granuleux, qui se dissolvent par un faible échauffement de la solution ou une légère dilution de celle-ci, ce qui ne se produit pas avec le composé correspondant du tantale une fois qu'il a été séparé.

5. K^2NbOFl^5 est beaucoup plus soluble que les fluorures doubles de tantale et de titane ; 10 cc. d'une solution de ce sel saturée à 20° contiennent 250 milligr. de Nb. Lorsqu'il est précipité, il ressemble au K^2TiFl^6. Une quantité modérée de niobium ne modifie pas l'essai du tantale. Si le fluorure double de niobium se dépose d'une solution concentrée, il se redissout par une légère addition d'eau. De plus, la présence de cet élément n'empêche pas la formation ni la séparation du $2K^2TaFl^7.Ta^2O^5$.

Procédé 38. — On ajoute 1 à 2 cc. de SO^4H^2 (D = 1.84) à la solution dans H^2O^2 (P. 36) du précipité produit par $(AzH^4)^2S$, et l'on évapore jusqu'à ce que SO^4H^2 commence à fumer fortement ; on

refroidit complètement, et l'on verse la solution dans 1 cc. d'HCl (D = 1.12) ; on ajoute un peu de zinc granulé, et on laisse l'action réductrice se continuer pendant deux ou trois minutes, en notant si une coloration se produit ; on dilue la solution avec 4 cc. d'eau, et on la divise en deux parties ; un tiers de celle-ci est versée dans un tube de verre de 1 à 1,5 centimètre de diamètre, contenant une colonne de zinc finement granulé sur une hauteur d'environ 5 centimètres ; le zinc est retenu par un tampon de coton de verre bien serré, et, avant de faire passer le liquide, on fait traverser le tube par 5 à 10 cc. d'HCl (D = 1.02), pour être sûr que le liquide qui s'écoule est parfaitement limpide ; on lave le tube après le passage de la solution avec 3 à 5 cc. d'HCl (D = 1.02) ; la solution et l'eau de lavage sont reçues dans 5 cc. d'une solution presque saturée de $HgCl^2$, dans laquelle on a ajouté 0cc.5 d'HCl (D = 1.12). On note si un précipité se forme immédiatement.

Si aucun précipité ne se forme, les deux tiers qui restent de la solution sont versés sur la colonne de zinc pour confirmer qu'il ne se produit aucun précipité. (La solution est rejetée).

S'il se produit un précipité, les deux tiers de la solution sont traités comme suit : on la rend alcaline avec AzH^4OH ; on ajoute un grand excès de ce réactif, afin de redissoudre le précipité d'oxyde de zinc, puis on filtre. (Le filtratum est rejeté). On transvase le précipité avec son filtre, si cela est nécessaire, dans une capsule de platine ; on chauffe jusqu'à ce que la masse soit sèche, et l'on incinère le filtre : le résidu obtenu est mélangé dans un mortier avec six fois son poids du mélange $Na^2CO^3 + S$, puis on chauffe le mélange au rouge pendant 50 minutes ; on laisse refroidir, et la masse fondue est traitée par l'eau chaude jusqu'à désagrégation complète ; on filtre et on lave l'insoluble. (Filtratum, P. 39, réuni avec le filtratum, P. 35). L'insoluble est placé dans une capsule en platine et traité par 5 cc. d'HFl à 48 p. 100, jusqu'à dissolution complète ; on continue ce traitement pendant plusieurs heures, si cela est nécessaire ; on ajoute 1 à 2 cc. de SO^4H^2 (D = 1.84), et l'on évapore jusqu'à apparition de fortes fumées blanches. (Si le liquide est coloré en noir, on ajoute AzO^3H (D = 1.42) et l'on évapore de nouveau). On refroidit ; on dilue le résidu avec 5 cc. d'HCl (D = 1.02) ; la solution obtenue est traitée dans une colonne de zinc comme plus haut, et l'on recueille le liquide qui s'écoule du tube dans une solution de $HgCl^2$. (Précipité et solution rejetés).

Notes. — 1. Une coloration rouge-violette, qui apparaît après l'addition de zinc, confirme la présence du titane ; une coloration bleue indique le niobium ou le tungstène. S'il n'y a pas un précipité immédiat dans la solution d'$HgCl^2$, cela prouve l'absence de niobium ; un précipité immédiat obtenu dans le 1er essai indique la présence du niobium, du tungstène ou du molybdène. Si l'on

obtient ce précipité après fusion avec le mélange $Na^2CO^3 + S$, cela prouve la présence du niobium seul.

2. La solution est évaporée avec SO^4H^2 pour enlever H^2O^2. Elle est ensuite diluée avec une petite quantité d'HCl et traitée avec un peu de zinc pour donner d'une manière aussi sensible que possible la coloration fournie par le titane et par le niobium.

3. Si le titane se trouve seul en proportion de 2 milligr., une coloration nettement violet-rouge est produite ; si cette proportion est de 20 milligr., on obtient une coloration violet-rouge très foncée. S'il reste même en petite quantité d'HFl après l'action de SO^4H^2, le traitement par le zinc développe une coloration verte. Si le niobium se trouve seul en proportion de 0 milligr.5, il se produit une coloration bleue pâle ; s'il existe dans la proportion de 20 milligr., une coloration bleue foncée est alors produite. Lorsque la réduction est complète, comme c'est le cas après que la solution a traversé la colonne de zinc, une coloration brun-noir est obtenue, même avec une très petite quantité de niobium. S'il existe du titane en quantité prédominante, la réaction donnée par le niobium est marquée. Ni le tantale, ni le zirconium ne produisent de coloration.

4. Les sels de dioxyde de titane et de pentoxyde de niobium sont réduits à un degré inférieur d'oxydation (Ti^2O^3 et Nb^2O^3) par l'hydrogène naissant, mais l'oxyde inférieur seul de niobium possède un pouvoir réducteur suffisant pour transformer $HgCl^2$ en HgCl. Ni le tantale, ni le zirconium, ni le titane, ni le fer, ni l'étain ne produisent de réduction dans les conditions de l'expérience. Le tantale et le zirconium ne sont pas du tout réduits par le zinc, et l'étain est réduit à l'état métallique. Le fer est transformé en sel ferreux, mais celui-ci ne réagit pas sur le $HgCl^2$. Les oxydes inférieurs du tungstène, du molybdène et du vanadium (WO^2, MO^2O^3, V^2O^3), produits par l'action du zinc, réduisent aussi la solution de $HgCl^2$. Quelquefois, ces éléments sont retenus en proportion notable dans le précipité donné par $(AzH^4)^2S$, lorsqu'il y a beaucoup de titane. S'il se forme un précipité dans la solution de $HgCl^2$, celui-ci peut donc être dû à ces éléments et non au niobium ; c'est pourquoi il est nécessaire de faire une fusion avec le mélange $Na^2CO^3 + S$ et de rechercher ensuite le pouvoir réducteur sur l'insoluble. Quelquefois il peut arriver qu'une légère trace de tungstène reste encore avec l'insoluble après ce traitement au $Na^2CO^3 + S$, surtout lorsque ce composé est en grande quantité et qu'il existe aussi du titane ; on obtiendra donc dans ce cas une légère réduction de la solution de $HgCl^2$. D'une manière générale, une réduction légère de la solution précédente ne pourra pas être regardée comme une preuve de la présence du niobium ; seule une réduction abondante sera concluante. Une quantité de niobium de 2 milligr. ne peut généralement pas être mise en évidence par ce procédé,

suivi d'une fusion au $Na^2CO^3 + S$, mais une quantité plus forte peut être retrouvée.

5. La fusion avec $Na^2CO^3 + S$ est surtout utile pour faire la recherche de petites quantités de tungstène, lesquelles sont entraînées avec l'hydrate titanique lorsque celui-ci est en grande quantité.

(*A suivre*).

Influence de l'acide salicylique et des salicylates sur la digestion et la santé. — M. H. W. WILEY (*U. S. Department of Agriculture*, 1906, *Bull.*, n° 84, part. 2, p. 479). — Cette étude fait suite à un travail analogue que l'auteur et ses collaborateurs, MM. Bigelow, F. C. Weber, etc., ont publié en 1905 sur l'influence de l'acide borique et du borax et dont l'analyse a été publiée dans ce *Recueil*, 1905 (p. 160).

L'acide salicylique et les salicylates ont été administrés sous forme de tablettes et de capsules, en quantités variant quotidiennement de 21 centigr. à 2 gr.

Les reins sont les principaux organes excréteurs de l'acide salicylique. On n'a jamais constaté sa présence dans les fèces.

D'après l'auteur, l'acide salicylique appartient, comme médicament, à la seule profession médicale, et, quoiqu'il soit un remède réputé dans la Pharmacopée, spécialement par ses effets sur le rhumatisme et sur la goutte, il ne s'ensuit pas qu'il puisse être employé comme agent conservateur des matières alimentaires, même s'il n'était pas nocif.

D'après les expériences effectuées sur un certain nombre de sujets, M. W. Wiley conclut que l'acide salicylique et les salicylates paraissent exercer d'abord une action excitante sur les fonctions digestives, en stimulant les divers organes et augmentant l'absorption et l'assimilation des aliments introduits dans l'estomac.

Ces expériences démontrent aussi que la destruction des tissus se fait plus rapidement que leur formation, le processus du métabolisme étant ainsi renversé d'une façon nuisible.

L'ingestion d'acide salicylique s'est manifestée, chez les sujets soumis aux expériences, par une diminution graduelle de leur poids, bien que la quantité d'aliments administrée pendant et après les périodes expérimentales eût été légèrement augmentée, ce qui aurait dû amener, au contraire, une augmentation du poids réel. L'acide salicylique produit encore un sentiment de malaise plus ou moins accentué, sans qu'il soit aisé souvent d'en diagnostiquer la cause.

Il surcharge les organes excréteurs, en particulier les reins, d'un travail d'élimination qu'ils ne sont pas capables de supporter, ce qui doit nécessairement et finalement amener une maladie.

M. W. Wiley conclut au rejet de l'acide salicylique ou des salicylates comme agents conservateurs, les aliments pouvant être rendus inaltérables sans leur aide.

Leur utilisation comme agent de conservation amènerait les fabricants à diminuer les soins nécessaires au choix, au nettoyage, etc. des aliments.

L'addition d'acide salicylique et des salicylates aux matières alimentaires est donc une pratique à rejeter à tous égards.

P. T.

Méthode de dosage de l'acide salicylique dans l'urine. — M. H. W. WILEY (*U. S. Department of Agriculture*, 1906, *Bull.*, n° 84, part. 2, p. 483). — Dans les recherches exécutées par l'auteur sur l'influence de l'acide salicylique et des salicylates sur la digestion et la santé, la méthode de dosage suivante a été employée pour le dosage de ces corps dans les urines.

On prélève 25 ou 50 cc. d'urine, qu'on rend alcalins à l'aide de la soude caustique ; on évapore avec un peu de sable, jusqu'à consistance de sirop épais ; après addition de 50 cc. d'alcool à 98°-99°, on broie la masse avec une baguette de verre ; on décante sur un filtre, et l'on répète cette opération cinq ou six fois ; le précipité est ensuite jeté sur un filtre et lavé jusqu'à ce que l'acide salicylique ait disparu, ce qu'on constate en évaporant à siccité 10 cc. du filtratum, épuisant à l'éther de pétrole et caractérisant comme de coutume ; on évapore l'extrait total, pour éliminer l'alcool ; on reprend par l'eau ; on acidifie ; on épuise à l'éther et l'on évapore l'extrait éthéré ; on dissout alors l'acide salicylique dans l'eau chaude, et l'on fait un volume dont on prélève plusieurs portions de 100 cc. dans des flacons de Nessler ; 5 cc. d'une solution d'alun de fer à 0,5 p. 100 sont ajoutés à chacune de ces prises d'essai et mélangés soigneusement en notant la puissance de la coloration ; on fait ensuite une série de types à l'aide d'une solution contenant 0gr.1 d'acide salicylique par cc., de manière à obtenir à peu près la même coloration que dans l'essai de l'urine.

Supposons que la coloration de cet essai s'identifie à peu près avec les types contenant 1,18 ; 1,20 ; 1,22 milligr. d'acide salicylique ; on compare alors une nouvelle prise de l'échantillon avec ces types, en faisant les comparaisons *immédiatement* après l'addition d'alun de fer, car la coloration diminue rapidement.

Ces lectures faites en triple sont exactes à 0 milligr.02 près.

P. T.

Dosage de l'urée. — M. H. W. WILEY (*U. S. Department of Agriculture*, *Bull.* n° 84, p. 2, p. 722). — Les méthodes de

dosage de l'urée employées par l'auteur sont celle de Mörner-Sjöqvist et celle de Braunstein.

Le principe de la première est basé sur ce fait que les composés azotés de l'urine, à l'exception de l'urée, de l'ammoniaque, de l'acide hippurique et de la créatinine, sont précipités par une solution de chlorure de baryum et de baryte caustique (50 gr. $Ba(OH)^2$ + 350 gr. $BaCl^2$ par litre) en présence d'un mélange d'alcool et d'éther à 2 pour 1.

5 cc. d'urine, 5 cc. de solution barytique et 100 cc. d'alcool éthéré sont mélangés et laissés en contact pendant une nuit ; le tout est ensuite filtré, lavé avec 50 à 75 cc. d'alcool éthéré ; le filtratum est évaporé à 55° ; on ajoute une petite quantité d'eau et environ 0 gr. 5 de magnésie ; on évapore à siccité, et l'on dose l'azote par la méthode Kjeldahl.

Selon Braunstein, la méthode ci-dessus est inapplicable en présence de l'acide hippurique. Sa modification consiste à reprendre le résidu par un peu d'eau, à ajouter 10 gr. d'acide phosphorique cristallisé et à chauffer pendant 4 heures et demie à 140°-145°. Le résidu est ensuite passé dans un ballon de Kjeldakl, et l'on dose l'azote. P. T.

Dosage de l'acide urique. — M. H. W. WILEY (*U. S. Department of Agriculture, Bull.*, n° 84, 1906, p. 723). — M. Wiley dose l'acide urique par la méthode de Hopkin, modifiée par M. Folin (*Zeitsch. physiol. Chem.*, 1904, p. 22).

Afin de précipiter l'acide urique et d'empêcher l'entraînement de la petite quantité de substances mucilagineuses qui sont toujours présentes, on emploie le réactif suivant : 500 gr. de sulfate d'ammonium et 5 gr. d'acétate d'uranium sont dissous dans 650 cc. d'eau, et l'on ajoute 60 cc. d'acide acétique à 10 p. 100.

A 300 cc. d'urine, on ajoute 75 cc. du réactif précédent ; on laisse déposer pendant 5 minutes, et l'on filtre à travers un double filtre ; on prélève deux portions de 125 cc., représentant chacun 100 cc. de l'échantillon primitif, et l'on ajoute 5 cc. d'AzH^3 ; on agite, et on laisse reposer pendant 24 heures ; le liquide surnageant le précipité d'urate d'ammonium est versé sur un filtre Schleicher et Schüll durci ; le précipité est lavé avec un peu d'une solution de sulfate d'ammonium à 10 p. 100 ; on lave trois ou quatre fois, puis le précipité est repassé dans le vase à précipitation avec environ 100 cc. d'eau ; on ajoute 15 cc. de SO^4H^2, et l'on titre immédiatement avec une solution de permanganate de potassium au dixième. Chaque cc. correspond à 0 gr. 00375 d'acide urique. A cause de la solubilité de l'urate d'ammonium, on fait une correction de 0 gr. 003 pour chaque 100 cc. d'urine employée. P. T.

Dosage de la créatinine. — M. H. W. WILEY (*U. S. Department of Agriculture, Bull.*, n° 84, 1906, p. 723). — La méthode

employée est celle de Folin (*Zeitsch. physiolog. Chem.*, 1904, p. 41), basée sur la réaction de la créatinine avec une solution alcaline d'acide picrique. Les solutions nécessaires sont : une solution demi-normale de bichromate de potassium, une solution de soude caustique à 10 p. 100, une solution saturée (1/2 p. 100) d'acide picrique et une solution normale d'HCl.

Le dosage se fait de la manière suivante : 10 cc. d'urine sont introduits dans une fiole graduée de 500 cc. et additionnés de 5 cc. d'HCl normal ; le mélange est chauffé au bain-marie pendant 3 heures et demie à 4 heures avec un condenseur ; le ballon est ensuite refroidi ; l'acide est neutralisé, puis on ajoute 15 cc. de solution picrique et 5 cc. de soude caustique ; on mélange et on laisse déposer pendant 5 minutes ; on complète au volume et l'on compare au colorimètre Duboscq avec la solution demi-normale de bichromate de potasse.

10 milligr. de créatinine pure, traités de la même manière, donnent une épaisseur de coloration de 8 millimètres 10 correspondant à 8 millimètres de solution de bichromate de potasse.

Les solutions picriques d'urine sont toutes comparées avec une hauteur de 8 millimètres de solution demi-normale de bichromate.

Si la lecture, après égalisation des teintes, est, par exemple, pour la solution picrique d'urine, de 6 millimètres 2, on conclut que 10 cc. d'urine contiennent $10 \times \frac{8,1}{6,2} = 13$ milligr. 06 de créatinine.

P. T.

Dosage de la xanthine. — M. H.-W. WILEY (*U. S. Department of agriculture. Bull.* n° 84, part 2, 1906, p. 724). — La méthode de dosage employée est celle de Krüger-Schmid.

On sépare les matières protéiques de 400 cc. d'urine par coagulation et filtration ; on ajoute 24 gr. d'acétate de sodium et 35 cc. d'une solution de bisulfite de soude à 12 p. 100 ; on chauffe à l'ébullition, et l'on additionne de 30 cc. d'une solution de sulfate cuivrique à 15 p. 100 ; on fait bouillir pendant trois minutes, en agitant ; après refroidissement et filtration, on lave jusqu'à obtention d'un filtratum incolore. Le précipité est remis dans le vase à précipitation avec 200 cc. d'eau ; on chauffe à l'ébullition, et l'on ajoute 30 cc. de sulfure de sodium, de l'acide acétique jusqu'à acidité, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le sulfure de cuivre se dépose ; on filtre ; on lave à l'eau chaude ; on ajoute 10 cc. d'HCl à 10 p. 100, et l'on évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'à réduction à 10-15 cc. ; on laisse déposer pendant deux heures ; l'acide urique se dépose ; on filtre sur un petit filtre lavé avec SO^4H^2 à 3 p. 100, et on lave jusqu'à un volume total de 75 cc. L'azote du précipité, multiplié par 3, donne l'acide urique, auquel on ajoute 3 milligr. 5.

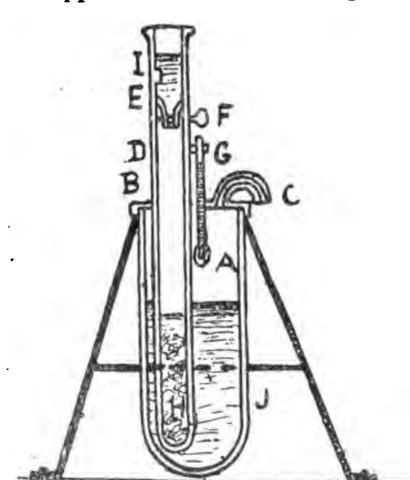
Le filtratum de l'acide urique, rendu alcalin avec NaOH et réacidifié par l'acide acétique, est chauffé à 70°, puis additionné de 1 cc. d'acide acétique à 10 p. 100 et de 10 cc. de solution de permanganate de potassium ; on agite pendant une minute ; on traite par 10 cc. de solution de bisulfite de sodium et 6 cc. de solution de sulfate de cuivre ; on fait bouillir pendant trois minutes ; on filtre ; on lave avec du sulfate de cuivre dilué, et l'on dose dans le précipité l'azote, qui est celui des bases xantiques.

P. T.

Appareil à densité. — M. F. H. ALCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1907, I, p. 6). — Lorsque la quantité de matière dont on dispose est très faible, on peut employer, pour déterminer la densité, un tube en verre mince de 6 à 7 millim. de diamètre intérieur et de 4 à 6 centim. de longueur. Le tube est effilé aux deux bouts ; on le pèse vide, puis successivement plein d'eau et plein de la matière à étudier. La capillarité permet de placer les tubes sur la balance de précision, sans crainte de perte ou d'évaporation.

A. D.

Appareil pour l'essai des essences minérales. — M. ROTH (*Journ. du pétrole*, 1906, d'après *Ind. quimica*, 1906). — Cet appareil consiste en une éprouvette A, contenant une petite quantité de l'essence à essayer ; à l'intérieur pénètre un tube D renfermant un peu de chaux caustique ; en I, à la partie supérieure, on introduit un peu d'eau dans un petit entonnoir E à robinet F.



La chaux, sous l'influence de l'eau coulant goutte à goutte de E, s'échauffe fortement et permet d'amener l'essence jusqu'à son point d'ébullition, qu'on constate à l'aide du thermomètre G. Les vapeurs s'échappent par le tube C et peuvent être condensées au moyen d'un réfrigérant.

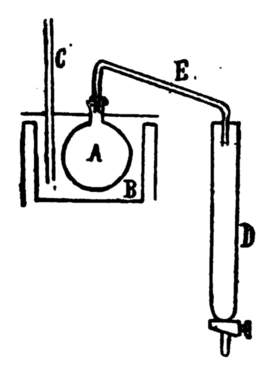
P. T.

Analyse de la colle de résine (*The Paper. Maker and Brit. Pap. Journ.*, d'après *Ind. quimica*, 1906, p. 322). — En général, on détermine l'humidité de la colle de résine en en chauffant une

petite quantité dans un verre de montre à 100°-110° jusqu'à poids constant. Cette méthode est erronée, car, à cette température, on perd de l'essence de térébenthine, etc.

La méthode suivante permet de déduire les substances volatiles de l'eau :

On introduit une certaine quantité de colle dans un matras A, et on le pèse ; on le place ensuite dans un bain d'air B chauffé ; le matras est muni d'un tube de dégagement E, permettant de recueillir dans une éprouvette graduée D les produits de la distillation (substances volatiles et vapeur d'eau). L'éprouvette a un volume de 100 cc. et, avant tout, est remplie d'eau jusqu'à la division 50. Le bain d'air est chauffé régulièrement; la vapeur d'eau se condense, et on en lit le volume.



L'opération terminée, on pèse le matras. Connaissant la quantité d'eau distillée, on en déduit le poids des substances volatiles. P. T.

Réaction des sucres. — MM. SCHERMAN et WILLIAMS *Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 9). — La réaction du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de sodium sur les solutions de glucose demande un temps variable suivant le degré de concentration de la solution sucrée. Les solutions de fructose présentent le même caractère, mais la précipitation est trois fois plus rapide qu'avec le glucose. Dans les solutions de sucre interverti, la précipitation se fait comme avec le fructose. L'addition de 1 p. 100 de sucrose dans une solution à 0,1 de glucose diminue notablement la durée de la précipitation, tandis qu'une proportion de 5 p. 100 de raffinose agit très peu. Le sucrose accélère la réaction et le maltose la retarde. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Céruse et blanc de zinc, par G. Petit, ingénieur civil. 1 vol. de 154 pages (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Cet ouvrage s'adresse à toutes les personnes s'occupant, directement ou indirectement, de peintures industrielles en général, dont les bases principales sont la céruse et le blanc de zinc. L'auteur y relate les différentes fabrications de ces deux produits en tant que matières premières et leurs préparations en pâte à l'huile, telle que la livre le commerce pour l'emploi. Les

sophistications les plus courantes sont examinées, ainsi que les méthodes permettant de les déterminer rapidement. La toxicologie de la céruse fait l'objet d'un chapitre spécial, dans lequel sont indiqués les procédés reconnus les meilleurs pour éviter l'intoxication saturnine.

Cet ouvrage est appelé à rendre de réels services aux architectes, entrepreneurs de travaux publics et aux entrepreneurs de peintures.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des laits, des laits concentrés et des laits desséchés.

Laits.

Avant de procéder à l'analyse, il faut avoir soin d'agiter le lait pour le rendre homogène. Cette agitation doit être renouvelée avant chaque prise d'essai.

Densité. — Prendre la densité du lait au lacto-densimètre de Quevenne et Bouchardat; ramener les déterminations à la température de 15°.

Extrait sec. — Evaporer 10 cc. de lait dans une capsule en platine à fond plat, de 70 millim. de diamètre et 20 millim. de hauteur; chauffer pendant 7 heures sur un bain-marie fermé par un couvercle de cuivre dans lequel sont ménagées des alvéoles de la dimension des capsules; ces alvéoles plongent dans l'eau bouillante du bain-marie, et le dégagement de la vapeur de celui-ci se fait par une cheminée latérale. La proportion d'extrait est calculée par litre de lait.

Cendres. — Incinérer avec précaution, sans dépasser le rouge sombre, l'extrait précédent, jusqu'à ce que les cendres soient blanches (ou jaunes, si le lait a été additionné de bichromate de potassium, cette coloration indiquant que le chrome est bien réoxydé).

S'il y a du bichromate, le doser par la méthode suivante et déduire son poids de celui des cendres.

Dosage du bichromate de potassium. — Ce dosage s'effectue sur les cendres précédentes.

Liqueurs nécessaires :

1° Solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque à 7 gr. par litre, correspondant à 1 gr. de fer;

2° Solution de permanganate de potassium à 0 gr.5646 par litre, correspondant à 1 gr. de fer.

Ces liqueurs se correspondent volume à volume.

Le titre exact de la solution de permanganate est fixé en fonction de la solution de sulfate double de fer. La solution de permanganate de potassium, se conservant très longtemps, servira par la suite à vérifier le titre de la solution de sulfate double de fer.

Fixation du titre des solutions 1 et 2 :

Placer 20 cc. de la solution de sulfate double dans un vase et ajouter

5 cc. d'acide sulfurique pur et 25 cc. d'eau ; la liqueur de permanganate étant contenue dans une burette graduée, en verser dans la solution précédente jusqu'à légère coloration rosée et noter le nombre de cc. de permanganate employés.

Essai :

Les cendres sont introduites, à l'aide de 25 cc. d'eau environ dans un verre à pied, dans lequel on ajoute 5 cc. d'acide sulfurique pur et 20 cc. de la solution titrée de sulfate double de fer ; après réduction de l'acide chromique, laquelle est immédiate, titrer l'excès de sel ferreux avec la solution de permanganate de potassium placée dans une burette graduée.

Le nombre de cc. de permanganate ajouté est retranché de 20 cc. ; cette différence représente la quantité de sulfate double employé à la réduction de l'acide chromique.

1 cc. de sulfate double correspond à 0gr.000875 de bichromate de potassium.

Lactose, beurre et caséine. — On peut employer l'un des deux procédés ci-dessous (Bordas et Touplain), suivant que le laboratoire est pourvu ou non d'un appareil à centrifugation.

1° *Procédé par centrifugation.*

Lactose. — *Réactifs* :

Alcool à 65°, acidifié au 1/1000 par l'acide acétique ;

Alcool 50-55° ;

Liqueur de Fehling (10 cc. de liqueur correspondant à 0 gr.05 de glucose ou à 0 gr. 06925 de lactose hydraté).

1° Placer 25 cc. d'alcool acidifié dans le tube taré du centrifugeur ; mesurer exactement 10 cc. de lait et les verser goutte à goutte dans le réactif précédent, en évitant, autant que possible, d'agiter le mélange ;

2° Centrifuger pendant une minute environ ; une fois l'appareil arrêté, boucher le tube en verre du centrifugeur et le retourner quatre ou cinq fois, sans agitation brusque, de manière à rendre le liquide (lactosérum) homogène ; abandonner le tout au repos pendant un quart d'heure environ ;

3° Centrifuger à nouveau et décanter immédiatement le liquide clair dans une fiole jaugée de 100 cc. ;

4° Laver le coagulum attaché au fond du tube en le délayant avec l'agitateur dans 25 cc. d'alcool à 50 55°, qu'on ajoute dans le tube ;

5° Centrifuger et décanter le liquide comme précédemment dans la fiole de 100 cc. et faire l'affleurement à 100 cc. avec de l'eau distillée (1) ;

6° Doser le lactose par réduction de la liqueur de Fehling.

Pour cela, placer 10 cc. de liqueur de Fehling dans une fiole de 125 cc. environ et y ajouter 20 cc. d'eau distillée ; la solution de lactose étant contenue dans une burette à robinet, en verser à peu près 10 cc. dans le réactif dilué précédemment ; porter le mélange à l'ébullition pendant trois minutes ; compléter la réduction de la liqueur de Fehling

(1) Si la solution est d'une teinte jaune trop accentuée par suite de la présence du bichromate de potasse, on ajoute une petite quantité d'une solution d'acétate de plomb avant de compléter le volume à 100 cc. ; on agite, et l'on filtre.

en ajoutant, par petites portions, la solution sucrée, jusqu'à décoloration complète du liquide de la fiole.

BEURRE ET CASÉINE. — *Réactifs* :

Alcool à 95° ;

Ether à 65°.

1° Délayer avec l'agitateur le coagulum contenu dans le tube du centrifugeur, dans un mélange de 10 cc. d'alcool et 20 cc. d'éther ;

2° Centrifuger et décanter le liquide éthéro-alcoolique dans un ballon taré ;

3° Laver l'insoluble contenu dans le tube avec 20 cc. d'éther, en remuant le mélange avec l'agitateur ;

4° Centrifuger et décanter de nouveau l'éther dans le ballon qui contient déjà le liquide éthéro-alcoolique précédent ;

5° Chasser, par distillation, l'éther et l'alcool du ballon. Le beurre qui reste est desséché à 100° ; peser le ballon ; la différence avec son poids primitif donne la quantité de beurre pour 10 cc. de lait ; calculer la proportion par litre ;

6° Diviser, au moyen de l'agitateur, la masse de caséine contenue dans le tube en verre du centrifugeur et faire la dessiccation, d'abord à basse température, puis à 100° ; peser le tube qui contient la caséine et l'agitateur ; la différence avec la tare du verre donne le poids de la caséine et des matières minérales insolubles ; la quantité de caséine pure est égale au poids précédent, diminué du poids des cendres de la caséine obtenue.

Remarque. — Dans le cours des manipulations précédentes, on se sert d'un agitateur qui a été taré avec le tube en verre du centrifugeur ; il n'est donc pas nécessaire de lui enlever, après chaque opération, les précipités qui y sont adhérents ; il suffit qu'il ne reste pas de liquide adhérant à l'agitateur.

Toutes les décantations doivent être faites rapidement.

Le centrifugeur, d'un diamètre de 25 centim., mesurés entre les fonds de deux tubes opposés en position de fonctionnement, doit tourner à 1.900 tours au minimum.

On peut employer des centrifugeurs à vitesse un peu inférieure, mais la durée de la centrifugation doit alors être augmentée.

2° *Procédé sans centrifugation.* — Les laboratoires qui n'ont pas d'appareil de centrifugation emploieront le procédé suivant :

LACTOSE. — *Réactifs* :

Alcool à 65°, acidifié au 1/1000 par l'acide acétique ;

Alcool à 35° ;

Liqueur de Fehling.

1° Placer dans un petit vase à précipité 25 cc. d'alcool acidifié ; mesurer exactement 10 cc. de lait ; les verser dans le réactif précédent, goutte à goutte, en agitant au fur et à mesure le mélange ;

2° Après un quart d'heure de repos, filtrer le coagulum formé sur filtre taré de 11 centim. de diamètre, humecté préalablement avec de l'alcool ; recueillir le liquide filtré dans une fiole de 100 cc.

3° Lorsque le filtre est égoutté, laver le vase à précipité à trois reprises différentes avec 10 cc. d'alcool à 35°. On verse chaque fois les liquides alcooliques sur le filtre, en ayant soin de laisser égoutter celui ci après chaque lavage ; on termine en arrosant le filtre avec 10 cc. d'alcool à 35° ; tous ces liquides sont recueillis dans la fiole

jaugée précédente, et l'on complète le volume à 100 cc. avec de l'eau distillée (1);

4° Opérer le dosage au moyen de la liqueur de Fehling, comme il a été indiqué précédemment.

Beurre et caséine. — *Réactifs* :

Alcool à 95°;

Ether à 65°.

1° Essorer entre des doubles de papier buvard le filtre contenant le coagulum (beurre et caséine) et l'introduire dans l'appareil à épuisement de Soxhlet;

2° Verser sur le filtre 10 cc. d'alcool à 95°, en laissant le précipité s'humecter pendant un instant;

3° Mettre 40 cc. d'éther dans le petit ballon taré de l'appareil, et faire l'épuisement comme de coutume, en chauffant l'éther dans un bain d'eau à une température d'environ 40°;

4° L'épuisement terminé, détacher le ballon de l'appareil et évaporer le solvant; peser ce ballon; la différence avec son poids primitif donne la quantité de beurre pour 10 cc. de lait; calculer la proportion par litre de lait :

5° Le filtre contenant la caséine et les sels insolubles est desséché à l'étuve à 100°, puis pesé; en retranchant de ce poids celui du filtre, ainsi que le poids des sels insolubles, on obtient le poids de la caséine pure pour 10 cc. de lait; calculer la proportion par litre. La détermination des cendres insolubles se fait en incinérant un poids connu de la caséine précédente.

Différenciation du lait cru d'avec le lait cuit. — Placer 5 cc. de lait dans une capsule à fond plat de 5 centim. de diamètre; verser une goutte d'eau oxygénée sans agiter le lait, puis verser une goutte de paraphénylène-diamine à 3 p. 100; le lait cru donne une coloration bleue foncée.

Recherche de l'eau oxygénée. — Inversement, la réaction précédente sert à reconnaître la présence de l'eau oxygénée dans le lait, dans le cas toutefois où son addition est récente.

Recherche des antiseptiques (acide salicylique, acide borique, formol). — Voir l'instruction spéciale, qui sera ultérieurement publiée.

Recherche des bicarbonates alcalins. — Evaporer 20 cc. de lait dans une capsule de platine; après dessiccation, porter la capsule dans un moufle et chauffer lentement, tant que des vapeurs empyreumatiques se dégagent; élever ensuite la température du moufle sans dépasser le rouge naissant; dès que le charbon est brûlé, et lorsque les cendres sont de couleur grise, retirer la capsule et reprendre les cendres par l'eau; filtrer, et, dans la solution aqueuse, ajouter 10 cc. d'acide sulfurique décinormal; faire bouillir pour chasser l'acide carbonique; titrer ensuite l'excès d'acide au moyen de la soude décinormale, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur. Soit n le nombre de cc. de soude employés

$$(10 - n) \times 0.265$$

donne l'alcalinité exprimée en CO^3Na^2 par litre de lait.

(1) Même remarque que précédemment, si la liqueur est trop fortement colorée en jaune.

Laits concentrés sucrés ou non.

Peser 20 gr. de lait ; les délayer dans l'eau froide et amener à 100 cc.

Extrait, cendres, lactose, beurre et caséine. — Opérer comme pour le lait ordinaire ; rapporter les résultats à 100 gr. de lait concentré.

Saccharose. — La solution ayant servi au dosage du lactose est invertie de la manière suivante : 50 cc. de cette solution sont placés dans un ballon jaugé de 100 cc. ; on ajoute 1/2 cc. d'acide chlorhydrique pur ; on agite, et l'on place le ballon pendant 10 minutes sur un bain-marie dont l'eau est maintenue à l'ébullition ; on laisse refroidir ; on complète le volume à 100 cc., et l'on opère le dosage au moyen de la liqueur de Fehling ; on calcule en glucose ce pouvoir réducteur (G), et l'on calcule également en glucose le pouvoir réducteur du liquide avant l'inversion (G').

La proportion de saccharose est donnée par la formule

$$(G - G') \times 0,95$$

Laits desséchés en poudre.

1° Epuiser par l'éther 2 gr. de lait et peser le beurre après évaporation du solvant ;

2° L'insoluble obtenu est épuisé : (*a*) par un mélange de 10 cc. d'eau et 25 cc. d'alcool à 65° acidifié au 1/1000 par l'acide acétique ; (*b*) après décantation ou filtration du liquide précédent, laver avec 20 cc. d'alcool à 50°-55° ;

3° Les liquides recueillis servent au dosage des sucres par la méthode indiquée plus haut ;

4° La caséine résiduelle des opérations précédentes est séchée, puis pesée ; en déduire le poids de ses cendres pour obtenir la quantité de caséine pure ;

5° L'humidité et les cendres se font sur 2 gr. de lait.

On devra rechercher, dans les laits en poudre, la présence des bicarbonates alcalins, qui sont fréquemment employés.

Arrêté ministériel désignant les laboratoires officiels chargés de faire les analyses de boissons, de denrées alimentaires et de produits agricoles. — Le ministre de l'Agriculture, le ministre du Commerce,

Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des matières alimentaires et des produits agricoles ;

Vu le règlement d'administration publique en date du 31 juillet 1906, rendu pour l'application de la loi ;

Vu notamment les articles 11 et 12 dudit décret disant :

« *Art. 11.* — Les laboratoires créés par les départements et les communes peuvent être admis, concurremment avec ceux de l'Etat, à procéder aux analyses, lorsqu'ils ont été reconnus en état d'assurer ce service et agréés par une décision ministérielle prise sur l'avis conforme de la commission permanente ;

« *Art. 12.*— Des arrêtés ministériels, pris de concert entre le ministre de l'Agriculture et le ministre du Commerce, de l'Industrie et du Travail, détermineront le ressort des laboratoires admis à procéder à l'analyse des échantillons » ;

Vu l'avis de la Commission technique permanente ;

Sur le rapport du chef du service de la répression des fraudes,

Arrêtent :

Art. 1er. — Sont admis à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles les laboratoires ci-après :

Laboratoire municipal d'Amiens.
Laboratoire municipal de Beaune.
Laboratoire municipal de Brest.
Laboratoire municipal de Châteauroux.
Laboratoire municipal de Lille.
Laboratoire municipal de Lyon.
Laboratoire municipal de Nîmes.
Laboratoire municipal de Rennes.
Laboratoire municipal de Saint-Etienne.
Laberatoire municipal de Toulon.
Laboratoire de la station agronomique d'Auxerre.
Laboratoire de la station agronomique de Bordeaux.
Laboratoire de la station agronomique de Chartres.
Laboratoire de la station agronomique de Nancy.
Laboratoire de la station agronomique de Nantes.

Laboratoire départemental d'analyses agricoles de la Vienne, à Poitiers.

Laboratoire départemental d'analyses agricoles d'Indre-et-Loire, à Tours.

Laboratoire de l'Institut œnologique et agronomiquc de Bourgogne, à Dijon.

Art. 2. — Le ressort de chacun de ces laboratoires est fixé ainsi qu'il suit :

Laboratoire municipal d'Amiens (Somme, Oise).

Laboratoire municipal de Beaune (Saône-et-Loire, Ain, Côte-d'Or, arrondissement de Beaune).

Laboratoire municipal de Brest (Finistère).

Laboratoire municipal de Châteauroux (Indre, Cher. Creuse, Allier, arrondissement de Montluçon).

Laboratoire municipal de Lille (Nord).

Laboratoire municipal de Lyon (Rhône, Savoie, Haute-Savoie, Isère, Drôme, Hautes-Alpes).

Laboratoire municipal de Nîmes (Lozère, Ardèche, Gard).

Laboratoire municipal de Rennes (Ille-et-Vilaine, Mayenne, Manche, Côtes-du-Nord).

Laboratoire municipal de Saint-Etienne (Loire, Haute-Loire, Allier, moins arrondissement de Montluçon).

Laboratoire municipal de Toulon (Var, Alpes-Maritimes).

Laboratoire de la station agronomique d'Auxerre (Loiret, Yonne, Aube, Nièvre).

Laboratoire de la station agronomique de Bordeaux (Charente-Inférieure, Charente, Gironde, Lot-et-Garonne).

Laboratoire de la station agronomique de Chartres (Eure-et-Loir, Orne, Sarthe).

Laboratoire de la station agronomique de Nancy (Meurthe-et-Moselle, Haute-Marne, Vosges).

Laboratoire de la station agronomique de Nantes (Morbihan, Loire-Inférieure, Vendée, Maine-et-Loire).

Laboratoire départemental d'analyses agricoles de la Vienne à Poitiers (Deux-Sèvres, Vienne, Haute-Vienne).

Laboratoire départemental d'analyses agricoles d'Indre-et-Loire à Tours (Indre-et-Loire, Loir-et-Cher).

Laboratoire de l'Institut œnologique et agronomique de Bourgogne à Dijon (Côte-d'Or, moins arrondissement de Beaune, Haute-Saône, Jura, Doubs, Belfort). J. RUAU.

Paris, le 18 février 1907. GASTON DOUMERGUE.

En vertu d'un nouvel arrêté en date du 12 mars 1907, les laboratoires suivants ont été ajoutés à la liste qui précède :

Laboratoire municipal du Hâvre.

Laboratoire municipal de Reims.

Laboratoire municipal de Clermont-Ferrand.

Laboratoire de la station agronomique d'Arras.

Le ressort de ces laboratoires est fixé ainsi qu'il suit :

Laboratoire municipal du Hâvre (arrondissements du Hâvre et d'Yvetot) ;

Laboratoire municipal de Reims (Aisne, moins les arrondissements de Vervins et de St-Quentin ; Marne et Ardennes).

Laboratoire municipal de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme, Cantal et Corrèze).

Laboratoire de la station agronomique d'Arras (Pas-de-Calais ; Aisne : arrondissements de Vervins et de St-Quentin).

Distinction honorifique. — M. Melin, chimiste à Paris, membre du Syndicat des chimistes ; a été nommé récemment Officier d'Académie ; nous lui adressons nos bien sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE diplômé, docteur ès sciences, ayant passé une année dans une fabrique, parlant français, allemand et italien, cherche emploi. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales L. B.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Oxydation des acides tartrique et malique ; leur dosage manganimétrique, (1)

Par M. Mestrezat, chef des travaux de chimie à l'Institut de biologie de la Faculté de médecine de Montpellier.

Le permanganate de potasse oxyde un grand nombre de composés minéraux et organiques ; la facilité avec laquelle peut s'accomplir cette opération fournit souvent un excellent mode de dosage de ces composés (SO^4Fe, acide oxalique, etc.).

Dans un travail sur ces oxydations, Péan de Saint-Gilles (2) a étudié l'action de ce sel sur les acides tartrique et malique. Il a constaté que ces acides sont facilement décomposés, et il a traduit la réaction en deux équations définies. C'était donc déjà reconnaître, bien que ce ne fut pas d'une façon explicite dans son mémoire, un dosage possible de ces acides par le permanganate de potasse.

Plus récemment, en ce qui concerne l'acide malique, Cantoni et Basadonna (3) ont repris ce dosage. Mais, n'ayant pas réalisé des conditions d'oxydation convenables, ils l'ont rejeté comme inconstant.

Les recherches personnelles auxquelles je me suis livré m'ont permis d'établir : 1° une méthode de dosage des acides tartrique et malique par le permanganate de potasse en milieu acide ; 2° une méthode mixte utilisant successivement un milieu acide et un milieu alcalin.

Liqueurs employées. — 1° Solution N/5 de permanganate de potasse renfermant 6 gr.326 de ce sel par litre (4) ;

(1) Ce travail fait suite à une méthode de dosage de l'acide malique en milieu complexe dont nous avons donné les grandes lignes dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (juillet 1906).

(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, 1859, p. 374.

(3) *Bull. Soc. chimique*, 3e série, XXXV « Solubilité dans l'eau des malates alcalino-terreux ». Ces auteurs ne paraissent pas avoir eu connaissance des recherches de Péan de Saint-Gilles.

(4) Pour se bien conserver, cette solution doit être filtrée sur tampon de laine de verre afin d'éliminer les particules d'oxyde qui se trouvent toujours en suspension. Péan de Saint-Gilles employait une solution à 12 gr 5 par litre de permanganate, qu'il titrait par l'oxalate d'ammoniaque. Quant à Cantoni et Basadonna, ils faisaient usage d'une solution bien plus concentrée, normale et double normale, soit dix fois plus forte que celle que j'emploie.

2° Solution N/5 d'acide oxalique pur, renfermant 12gr.606 de cet acide par litre, servant au titrage de la solution précédente ou au dosage par retour ;

3° Solution de SO^4H^2 à 1/5 en volume.

Généralités. — L'oxydation des acides tartrique et malique ne se fait qu'à chaud, commençant vers 56°-60° et s'effectuant plus facilement et plus régulièrement vers 90°-95°, température que j'ai adoptée.

Si, dans une solution acidulée par SO^4H^2 et chaude, on verse du permanganate de potasse N/5, la décoloration, lente pour la première affusion, très rapide pour les suivantes, se ralentit de nouveau lorsqu'on approche du terme de la réaction, à tel point qu'il devient difficile de fixer de façon précise l'instant où elle ne se produit plus (1).

En présence de cette lenteur avec laquelle a lieu l'oxydation, lorsque l'opération touche à son terme, il vient naturellement à l'esprit d'opérer en présence d'un excès de permanganate de potasse, de dépasser le virage et de revenir en arrière par un volume connu, versé *en excès*, de sulfate ferreux (Péan de Saint-Gilles) ou d'acide oxalique, comme je l'ai fait, puis de continuer les affusions de permanganate de potasse jusqu'à virage.

Le grand avantage de ce dosage en retour consiste à substituer au virage malique un virage oxalique ou ferrique, qui est facilement saisissable.

Les conditions d'un bon virage étant ainsi établies, j'ai pu entreprendre l'étude systématique de l'oxydation des acides tartrique et malique et fixer le mode opératoire auquel il convient de se conformer pour en rendre le dosage possible et précis, et la pratique me permet d'affirmer que, contrairement aux assertions de Cantoni et Basadonna (2), l'oxydation en *milieu acide*, avec *virage en retour*, constitue une bonne méthode de dosage des acides tartrique et malique.

Mode opératoire. — Un milieu étendu est nécessaire; on ne doit pas dépasser, pour chaque prise d'essai, 10 à 15 centigr. d'acide tartrique ou malique.

Pour en effectuer le dosage, ajouter 10 cc. de SO^4H^2 à 1/5 et environ 50 cc. d'eau distillée ; chauffer ; retirer du feu dès que

(1) La moyenne de quelques déterminations fixe à 8,2 ou 8,3 le nombre d'équivalents d'oxygène qu'exige dans ces conditions la molécule d'acide malique.

(2) Ces auteurs ont vraisemblablement opéré sur des solutions trop concentrées, et, lorsqu'ils ont essayé d'opérer par retour, leur technique, telle qu'ils la font connaître, a laissé à désirer parce qu'ils n'étaient pas dans les conditions d'un bon virage.

l'ébullition commence et verser le permanganate de potasse par affusions successives de 1 à 2 cc. (ou davantage à la fois si la prise d'essai est plus importante). La décoloration, rapide au début, se ralentit bientôt ; le permanganate n'est plus ramené à son minimum d'oxydation ; un précipité brun d'oxydes de manganèse apparaît ; on continue les affusions sans s'en préoccuper. De temps en temps, passer le ballon sur le bec Bunsen, dans le but de maintenir la température aux environs de 95° et verser le permanganate jusqu'à ce que le précipité brun formé se rassemble en flocons nageant dans un liquide limpide et fortement coloré en violet pourpre. Si, par transparence, les flocons sont formés sans que le liquide se soit éclairci, on continue à verser le permanganate par 0 cc. 5 et en chauffant. Il importe d'atteindre ce point et de ne pas le dépasser à l'excès ; ajouter enfin 20 cc. (ou davantage) d'acide oxalique N/5, qui redissout les oxydes ; chauffer et verser le permanganate jusqu'à virage.

Du volume total lu, il suffit de déduire le volume qui correspond à l'acide oxalique ajouté, pour avoir le nombre de cc. employés à l'oxydation de la prise d'essai.

Ainsi conduite, l'oxydation par le permanganate constitue une bonne méthode de dosage, attendu que, pour une même quantité d'acide malique ou tartrique mise en jeu, le nombre de cc. de permanganate employé est rigoureusement constant.

Calculs. Coefficients d'oxydation. — Les deux formules qui rendent compte de l'oxydation des acides tartrique et malique dans les conditions précédentes sont respectivement (1) :

$$\underset{\text{acide tartrique}}{C^4H^6O^6} + 3O = \underset{\text{acide formique}}{2CH^2O^2} + 2CO^2 + H^2O$$

$$\underset{\text{acide malique}}{C^4H^6O^5} + 4O = \underset{\text{acide formique}}{2CH^2O^2} + 2CO^2 + H^2O$$

En fait, l'acide formique qui prend naissance (non oxydable par le permanganate en milieu acide, si ce dernier ne se trouve pas en excès) est en partie oxydé (2) dans le dosage en retour, et

(1) Ces formules ont été établies par dosage des différents produits de la réaction, que j'ai isolés ; elles confirment celles de Péan de Saint-Gilles. Seul, l'acide malique, à côté du mode de décomposition précédent, qui reste le plus important, subit, comme je le montrerai, une décomposition différente, aboutissant à la formation d'aldéhyde.

(2) L'oxydation de l'acide formique (en milieu acide), conforme en cela à celle de nombreux procédés organiques, est lente à se faire et dépend des conditions de l'expérience (concentration, temps, excès de permanganate, température, etc.).

En répétant l'expérience sur l'acide formique seul ou mieux sur le mélange d'acide oxalique et d'acide formique, on se rend très bien compte

la moyenne des déterminations que j'ai effectuées me permet de dire que le nombre d'équivalents d'oxygène nécessaires par molécule n'est pas de 6 et 8, mais bien de 6,86 pour l'acide tartrique et 8,81 pour l'acide malique, soit un excès de 0,86 et 0,81 (1) sur les équations précédentes.

On peut donc poser :

15 gr. d'acide tartrique = 6,86 d'O = 3cc.430 de MnO^4K N/5 (1/10 de molécule)

13 gr. 4 d'acide malique = 8,81 d'O = 4cc.405 de MnO^4K N/5 (1/10 de molécule)

Ou encore :

1 litre de MnO^4K N/5 = { 4 gr. 37 d'acide tartrique. / 3 gr. 042 d'acide malique.

Méthode mixte. — Dans l'oxydation précédente, la combustion partielle de l'acide formique en milieu acide nécessite un *modus operandi* spécial. On peut recourir à une méthode mixte, consistant à effectuer une *combustion complète* de cet acide.

L'acide formique est facilement brûlé en milieu alcalin ; les deux temps de la réaction sont représentés par les équations suivantes :

1° $$C^4H^6O^6 + 3O = 2CH^2O^2 + 2CO^2 + H^2O$$
acide tartrique — acide formique

2° $$2CH^2O^2 + 2O = 2CO^2 + 2H^2O$$
acide formique

en totalisant, on a :

$$C^4H^6O^6 + 5O = 4CO^2 + 3H^2O$$

et pour l'acide malique :

$$C^4H^6O^5 + 6O = 4CO^2 + 3H^2O$$

Au point de vue théorique, cette méthode peut paraître plus satisfaisante que la précédente, mais il ne faut pas oublier que le passage en milieu alcalin n'est pas toujours possible et que la méthode en milieu acide est appelée à rendre de grands services.

que c'est ce dernier qui entraîne les difficultés de virage auxquelles on se heurte dans le dosage des acides malique et tartrique et qui nécessitent la réalisation des conditions que j'ai indiquées afin de conserver toute sa rigueur au dosage.

(1) Bien que les équations ci-dessus montrent que, dans l'un et l'autre cas, il se forme une même quantité d'acide formique, l'expérience montre que les chiffres sont différents (0,86 et 0,81) ; cette différence s'explique par la formation d'aldéhyde dans le cas de l'acide malique, ainsi qu'on le verra plus loin.

Mode opératoire. — Porter la prise d'essai acidulée à l'ébullition et commencer le dosage comme précédemment. Il est inutile de pousser jusqu'à l'agrégation du précipité en flocons ; on s'arrête lorsque le liquide présente une forte coloration violette, l'acide tartrique et l'acide malique étant alors totalement décomposés ; incliner le ballon et, par pincées, introduire du carbonate de soude pur et anhydre ; la saturation terminée, rincer le col du ballon avec de l'eau et à l'aide d'une pissette et porter de nouveau à l'ébullition ; verser enfin le permanganate de potasse jusqu'à coloration violette ; revenir en milieu acide par 10 cc. de SO^4H^2 au 1/5 ; dissoudre les oxydes formés à l'aide de 20 cc. d'acide oxalique N/5 et terminer le dosage comme précédemment.

Calculs. Coefficients. — La combustion complète des molécules d'acide tartrique et d'acide malique exige respectivement 10 et 12 équiv. d'oxygène. Afin de m'assurer si telles étaient les conditions remplies dans la méthode mixte, j'ai fait une série de déterminations en opérant soit sur des solutions des acides eux-mêmes, soit, de préférence, sur des solutions de certains de leurs sels convenablement purifiés et recristallisés (1).

Les chiffres que j'ai trouvés sont différents des précédents et sont : 9,80 pour l'acide tartrique et 11,40 pour l'acide malique, ce qui donne :

1 litre de MnO^4K N/5 = { 3 gr. 06 d'acide tartrique. / 2 gr. 35 d'acide malique. }

D'où proviennent les différences qu'on constate entre les chiffres 9,80 et 11,40 avec les chiffres théoriques 10 et 12 ? Il ne peut être question d'une partie des acides précédents restée non brûlée, attendu que des extractions à l'éther, pratiquées sur les liquides oxydés, n'enlèvent pas d'acide fixe.

Peut-être y a-t-il lieu, dans le cas de l'acide tartrique, d'envisager la volatilité de l'acide formique, dont une partie échapperait ainsi à la réaction. Cette explication ne saurait être invoquée pour l'acide malique.

Il résulte, en effet, de mes recherches que, si, pour ce dernier acide, la décomposition en acide formique et CO^2 est la réaction principale, une autre partie de cet acide (1/8 environ) se décom-

(1) Les sels tartriques que j'ai employés sont le bitartrate de potassium et le bitartrate de sodium ; pour l'acide malique, le bimalate de calcium et le malate de baryum.

Il importe que la purification de ces sels soit parfaite, ainsi que celle de l'acide oxalique, ce qui n'exige pas moins de quatre ou cinq cristallisations.

pose d'une manière différente pour aboutir à la formation d'aldéhyde.

Cette formation d'aldéhyde, signalée d'ailleurs par M. Denigès (1), se produit d'après l'équation :

$$C^4H^6O^5 + O = C^2H^4O + 2CO^2 + H^2O \ (?)$$

acide malique — aldéhyde

Cette équation montre qu'une proportion moindre d'oxygène est nécessaire. Que devient l'aldéhyde formé ? Est-il brûlé ?

Bouillant à 21°, on peut penser que, par volatilisation, il échappe à toute réaction ultérieure ? En fait, versant dans 10 cc. d'acide oxalique N/5 acidulé par SO^4H^2 étendu d'eau et porté à l'ébullition, alternativement du permanganate de potasse et, par fractions, 6 cc. d'une solution récente d'aldéhyde à 2 p. 1000, le nombre de cc. de permanganate de potasse total employé ne s'en est pas trouvé augmenté. Il y avait donc volatilisation de l'aldéhyde par le seul fait d'être versé dans une solution bouillante.

Mais les choses sont, en réalité, moins simples : faisant l'expérience inverse, versant ces 6 cc. d'aldéhyde, toujours par fractions, dans du permanganate de potasse acide porté à l'ébullition, une partie de l'aldéhyde se volatilisait encore, tandis qu'une autre (1/3 environ) s'oxydait pour se transformer en acide acétique.

$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$$

aldéhyde — acide acétique

Donc, s'il est difficile, au point de vue quantitatif, de préciser les conditions qui président à la formation de l'aldéhyde et la partie qui s'oxyde, il suffit de constater que cette formation explique *amplement* le chiffre de 11,40 trouvé pour l'acide malique.

Une partie de cet aldéhyde s'oxyde, mais la combustion s'arrête au terme acide acétique : une autre portion se volatise, ainsi qu'on peut le constater par l'odorat, ce qui tend évidemment à diminuer le nombre d'équivalents d'oxygène nécessaires.

D'ailleurs, quelle que soit la façon d'interpréter les faits, et malgré cette formation d'aldéhyde, je considère la méthode mixte dont je viens d'indiquer les détails comme une méthode volumétrique donnant des résultats d'une exactitude satisfaisante et comme complétant de la façon la plus heureuse la méthode de dosage en milieu sulfurique.

(1) Denigès. *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 34. Il a même saisi un terme intermédiaire, l'acide oxalacétique : $CO^2H.\ CH^2.\ CO.\ CO^2H$.

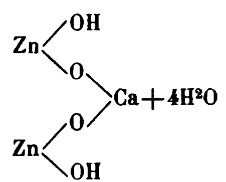
Méthode extrêmement sensible de précipitation du zinc,

Par MM. Gabriel Bertrand et M. Javillier.

Cette méthode a son origine dans une observation qui a déjà conduit l'un de nous, en 1892, à préparer les combinaisons cristallisées de l'oxyde de zinc avec les métaux alcalino-terreux (1).

En distillant la solution ammoniacale du commerce (environ deux litres) avec la lessive des savonniers (environ 100 cc.), dans le but d'obtenir de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique, il s'était formé, sur les parois du ballon distillatoire, un dépôt cristallin de quelques centigrammes, visible après refroidissement et décantation du liquide.

Ces cristaux, en forme de losanges, très réfringents, donnaient, quoique bien lavés, une tache bleue lorsqu'on les plaçait sur du papier de tournesol rouge humecté d'eau. Par calcination, ils devenaient opaques, de couleur jaune à chaud, blanche à froid. L'analyse y décelait la présence de l'eau, de la chaux et de l'oxyde de zinc, sans acide carbonique. C'étaient des cristaux de zincate de calcium.



D'où provenait le zinc ? C'est une question à laquelle il n'avait pas été possible de répondre, en l'absence de résultat positif par l'emploi des procédés ordinaires d'analyse. Il est seulement probable que le zinc provenait de la lessive de soude, car, après évaporation, il eût été facile de le retrouver dans l'ammoniaque.

Il nous a paru y avoir, dans cette production de zincate de calcium, la base d'une méthode très sensible de recherche du zinc. Les expériences que nous allons décrire aujourd'hui démontrent l'exactitude de cette prévision.

Lorsqu'on ajoute un excès d'ammoniaque à une solution renfermant à la fois du zinc et une quantité suffisante de calcium, on obtient, après filtration s'il y a lieu, un liquide limpide, qui, porté à l'ébullition, laisse déposer peu à peu, à l'état microcristallin, du zincate de calcium. Ce précipité, formé au sein d'un

(1) G. Bertrand, *Sur les zincates alcalino-terreux* (*Comptes rendus* t. CXV, 1892, p. 939-941 et 1028).

liquide renfermant un excès de chaux, est si peu soluble qu'il permet de recueillir et de concentrer, sous un petit volume, le zinc renfermé, même à l'état de traces, dans une grande quantité de liquide.

Supposons, par exemple, qu'on opère sur un demi-litre d'eau contenant moins de 0gr.001 du métal à retrouver. On y ajoute quelques cc. de lait de chaux étendu ou tout au moins 50 cc. d'eau de chaux, puis de 10 à 15 p. 100 d'ammoniaque concentrée ; on filtre, si cela est nécessaire, et l'on porte le liquide à l'ébullition, qu'on maintient tant qu'il se dégage des vapeurs alcalines.

On laisse refroidir, et l'on recueille sur un petit filtre le précipité de zincate souillé de chaux carbonatée ; on dissout ce précipité dans HCl ; on évapore à siccité, afin de chasser l'excès d'acide, et, après avoir repris le résidu par un peu d'eau, on précipite le calcium en milieu fortement ammoniacal à l'état d'oxalate ; le zinc reste dans la liqueur ; par évaporation et calcination en présence de SO^4H^2, on le transforme en sulfate, qu'on peut peser. Pour vérifier la nature de ce sulfate, on le dissout dans 1 ou 2 cc. d'eau. L'une des moitiés de la solution donne, avec l'hydrogène sulfuré, l'autre avec le ferrocyanure de potassium, les précipités blancs caractéristiques.

Pour réaliser de pareils essais, il est indispensable d'opérer avec des réactifs absolument exempts de zinc.

Nous nous sommes servis d'eau qui avait été distillée dans un appareil dont le réfrigérant était en argent ; la chaux provenait de la calcination du nitrate ; l'ammoniaque et HCl avaient été redistillés et recueillis dans l'eau pure ; l'oxalate, enfin, avait été recristallisé jusqu'à ce qu'il ne laissât plus de résidu par calcination.

Voici les résultats de quelques unes de nos expériences :

	Poids de zinc		
Volume d'eau	introduits	retrouvés	Pour 100
100cc.	0gr 0100	0gr.0097	97
100cc.	0gr.0100	0gr.0090	90
100cc.	0gr.0075	0gr.0070	93
100cc.	0gr.0050	0gr.0049	98
100cc.	0gr.0050	0gr.0048	96
100cc.	0gr.0025	0gr.0022	88
500cc.	0gr.0010	0gr.0009	90
100cc.	0gr.0001	caractérisé (1)	»
200cc.	0gr.0001	caractérisé (1)	»
500cc.	0gr.0001	caractérisé (1)	»

(1) Par les deux réactions de l'hydrogène sulfuré et du ferrocyanure de potassium.

Chacune des expériences ci-dessus a été reproduite avec de l'eau distillée sans addition de zinc, en utilisant les mêmes quantités de réactifs.

Ces expériences témoins servaient à vérifier l'absence complète du zinc dans nos réactifs ; dans aucune d'elles, nous n'avons obtenu la plus petite trace de précipité, ni avec l'hydrogène sulfuré. ni avec le ferrocyanure de potassium.

Ces expériences témoins étaient encore nécessaires à un autre point de vue.

D'une part, l'oxalate de calcium n'est pas rigoureusement insoluble; la liqueur filtrée, après la séparation de la chaux, devait donc en renfermer une petite quantité qui, après évaporation, calcination du résidu et traitement de celui-ci par SO^4H^2, augmentait le poids du sulfate de zinc.

D'autre part les réactifs : eau, ammoniaque, HCl et oxalate d'ammonium, utilisés dans la dernière partie de l'opération, renfermaient des traces de matières solubles empruntées aux vases de verre dans lesquels on les conservait.

Ces traces de matière s'ajoutaient aussi au sulfate de zinc. Les expériences témoins ont permis de déduire le poids de ces impuretés, d'ailleurs très minime, contenues dans le résidu pesé comme sulfate de zinc. Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus ont subi cette correction.

En résumé, la nouvelle méthode permet de précipiter, d'une manière pour ainsi dire quantitative, le zinc de solutions très étendues, ne renfermant même qu'un cinq millionième de métal. Encore est-il probable, que ce n'est pas là la limite de sensibilité de cette méthode.

Recherche de la falsification du beurre de cacao par la graisse de coco,

Par M. Lucien Robin,
Chimiste au Laboratoire municipal de Paris (1).

La méthode d'analyse que j'ai préconisée dans ce Recueil (2) pour l'analyse des beurres, et qui est utilisable pour la recherche du coco dans le saindoux (3), peut aussi servir à constater si la matière grasse du cacao a subi une addition de cette graisse étrangère, falsification qu'on rencontre parfois, notamment dans les chocolats.

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.
(2) *Annales de chimie analytique* des 15 décembre 1906 et 15 janvier 1907, et l'erratum publié dans ce dernier numéro.
(3) *Annales de chimie analytique* du 15 mars 1907.

Une proportion de coco de 5 p. 100 est décelable avec certitude, ainsi que cela ressort des chiffres du tableau suivant, dans lequel sont indiqués les résultats fournis par un certain nombre de beurres de cacao purs de marques différentes, et par des beurres de cacao additionnés de proportions variables de graisse de coco.

	Indice de saponification	Soluble-alcool	Insoluble-eau	Soluble-eau	Rapport : Indice de saponification / Soluble-alcool
Cacao pur.	194,2	2,30	2,16	0,14	84
avec 5 p. 100 coco. .	197,8	3,56	3,20	0,36	55
» 10 p. 100 » . .	201,9	4,79	4,14	0,65	42
» 15 p. 100 » . .	205,6	6,09	5,16	0,93	33
Cacao pur	194,1	2,40	2,31	0,09	81
avec 5 p. 100 coco. .	197,4	3,64	3,28	0,36	54
» 10 p. 100 » . .	201,7	4,50	3,96	0,54	45
» 15 p. 100 » . .	205,1	5,76	4,90	0,86	35
Cacao hollandais . .	191,0	2,46	2,34	0,12	78
avec 5 p. 100 coco. .	195,1	3,66	3,32	0,34	53
» 10 p. 100 » . .	199,0	4,58	4,00	0,58	43
Cacao pur	193,7	2,69	2,45	0,24	72
avec 5 p. 100 coco . .	197,5	4,10	3.67	0,43	48
» 10 p. 100 » . .	201,2	5,47	4,79	0,68	36
» 15 p. 100 » . .	205,0	6,79	5,91	0,88	30
Cacao pur.	194,9	2,81	2,49	0,32	69
avec 5 p. 100 coco . .	199,1	4,07	3,47	0,60	49
» 10 p. 100 » . .	203,6	5,46	4,68	0,78	37
Cacao pur	194,8	2,63	2,28	0,35	74
avee 5 p. 100 coco. .	199,8	4,08	3,53	0,55	49
» 10 p. 100 » . .	204,3	5,38	4,56	0,82	38
Cacao pur.	195,4	2,52	2,34	0,18	77
avec 5 p. 100 coco. .	199,2	3,75	3,30	0,45	53
Cacao pur.	194,7	2,40	2,28	0,12	81
avec 5 p. 100 coco. .	198,3	3,64	3,30	0,34	54
Cacao pur.	194,8	2,40	2,22	0,18	81
avec 5 p. 100 coco. .	198,7	3,60	3,24	0,36	55

La présence de la graisse de coco sera, suivant ce qui précède, nettement caractérisée, lorsque les conditions suivantes seront réunies :

1° Un chiffre de soluble-alcool au moins égal à 3.

2° Un rapport $\frac{\text{indice de saponification}}{\text{soluble-alcool}}$ inférieur à 60.

Le pourcentage de graisse étrangère sera évalué en se basant sur ce rapport, sachant que :

Un rapport de 45 à 60 correspond à 5 à 10 p. 100 de coco.
— de 35 à 45 — 10 à 15 —
— de 25 à 35 — 15 à 20 —

Dosage titrimétrique du zinc,

Par M. Fernand Repiton.

Avant d'effectuer ce dosage, il faut séparer le zinc des autres métaux précipitables, en solution ammoniacale, par le sulfure de sodium.

Le sulfure de sodium précipite le zinc de sa solution ammoniacale ; le précipité se sépare lentement ; il faut donc s'assurer qu'il y a un excès de sulfure de sodium.

Diverses méthodes ont été employées ; toutes utilisent le sulfure de sodium ; la réaction finale seule diffère.

La première, due à Schaffner, consiste à faire tomber dans la solution ammoniacale de zinc quelques gouttes d'une solution étendue de perchlorure de fer, qui produit des flocons d'hydrate de peroxyde de fer. En faisant tournoyer le liquide (évitant des secousses qui feraient réagir le sulfure de zinc sur l'hydrate d'oxyde ferrique), on obtient une coloration noire de sulfure de fer, lorsqu'il y a un excès de sulfure de sodium.

Cette coloration noire de sulfure de fer ne se produit souvent que lorsqu'on a ajouté un grand excès de sulfure de sodium.

C'est pour cela qu'on a proposé d'achever, à la touche, avec le nitroprussiate de sodium.

La réaction est nette, parce que le sulfure de zinc est absorbé par le papier à filtrer sur lequel on dépose les gouttes de nitroprussiate de sodium, et les parties solubles se répartissent en une zone circulaire autour du point touché.

Mais, dans ce cas encore, un excès de sulfure de sodium est indispensable.

Mohr a proposé une solution alcaline de plomb, en procédant également à la touche, sur du papier ; un excès de sulfure de sodium est encore nécessaire.

On a employé aussi des solutions de sels de nickel ou de cobalt.

Deus (1) recommande un papier à filtrer imprégné de protochlorure de cobalt ; une coloration noirâtre indique la précipitation complète du zinc. La réaction avec le protochlorure de nickel est identique.

Le cobalt est moins sensible que le nickel ; mais, dans l'un et l'autre cas, il faut un excès de sulfure de sodium variable suivant l'opérateur.

Nous avons essayé de mettre, dans la solution zincique, une

(1) *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, IX, p. 465.

quantité constante d'une solution N/20 d'iode et d'empois d'amidon. Nous déterminions la valeur correspondante de la solution de sulfure de sodium nécessaire pour décolorer l'iodure d'amidon, soit une constante (*n* cc.). Théoriquement, il était séduisant de retrancher cette constante du nombre de cc. de la solution sulfure de sodium employée à la précipitation de ZnS, mais, pratiquement, nous avons constaté qu'il y avait une décomposition entre ZnS formé et l'iodure d'amidon ; tantôt, la décoloration de l'iodure d'amidon se produisait juste au moment où tout le ZnS était précipité ; tantôt, au contraire, la coloration bleue caractéristique disparaissait dès les premières gouttes de sulfure de sodium.

Nous avons donc abandonné cet indicateur et adopté le procédé titrimétrique suivant, qui consiste à précipiter Zn par un excès connu (A) de sulfure de sodium et à déterminer par l'iode l'excès de sulfure de sodium.

Si l'on représente par *a* la quantité de sulfure de sodium déterminé par l'iode, A — *a*, multiplié par le rapport du sulfure de sodium au sulfure de zinc et au zinc métal, donnera la proportion du zinc, à condition qu'on ait répéré le sulfure de sodium avec une solution de zinc métallique.

La dosage iodométrique des sulfures étant un des plus rigoureux, notre méthode est d'une précision absolue.

Afin de nous mettre à l'abri de toute erreur et de toute critique, nous préparons *extemporanément* la solution de sulfure de sodium.

Dans une même série de dosages, nous déterminons :

1° La valeur du sulfure de sodium en fonction de l'iode ;

2° La valeur du sulfure de sodium en fonction du zinc.

Nous préparons une liqueur titrée de zinc pur renfermant 10 gr. de Zn par litre ; nous introduisons 10 cc. de cette liqueur, soit 0 gr. 10 de zinc, dans un matras à long col, portant un trait de jauge ; nous ajoutons une quantité toujours constante de chlorure et d'acétate ammoniques ; nous sursaturons par l'ammoniaque, et nous versons une quantité (A) de solution de sulfure de sodium ; nous complétons le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; nous agitons et nous laissons reposer pendant 15 minutes ; pendant le repos, nous préparons de la même manière, une solution chlorhydrique ou sulfurique de la prise d'essai, et nous laissons reposer ; ce temps de repos est utilisé à doser par l'iode cette même quantité (A) de sulfure de sodium.

Soit B le nombre de cc. d'iode employé ; le rapport $\frac{A}{B}$ est la valeur de 1 cc. de liqueur d'iode N/10 en sulfure de sodium.

Nous filtrons une même quantité de liquide contenant un excès de sulfure de sodium pour la prise du titre et pour la prise d'essai ; nous obtenons successivement, par le rapport $\frac{A}{B}$, les valeurs de sulfure de sodium en excès.

Ramenant, par le calcul, les résultats au volume initial, il est, dès lors, très simple de mettre en proportion, les diverses valeurs trouvées.

Exemple : Admettons que nous ayons une valeur X de sulfure de sodium pour 0 gr.10 de zinc, et que nous trouvions une valeur y de sulfure de sodium en excès dans le dosage ; nous posons :

$$X : 0{,}10 :: y : x$$

d'où :

$$x = \frac{10 \times y}{X}$$

En effet, connaissant la valeur d'iode $\frac{A}{B}$ du sulfure de sodium, nous obtenons, par iodométrie, ces valeurs X et y,

X représentant la valeur de sulfure de sodium qui a été prise pour la précipitation de 0 gr.10 de zinc,

y représentant la valeur de sulfure de sodium qui a été prise pour la précipitation de x, proportion de zinc de la prise d'essai.

La solution de sulfure de sodium est faite *extemporanément* ; elle est titrée immédiatement avec la liqueur d'iode ; en même temps, et dans les mêmes conditions, on précipite, par une même quentité A de sulfure de sodium, 0 gr.10 de zinc et le zinc inconnu (x) ; ces opérations se font rapidement.

L'équation $\underbrace{Zn}_{65} : \underbrace{Na^2S + 9H^2O}_{240} :: 10 : x$ donne $x = 37$, mais, à cause de la teneur en eau de ce sel, on fait une solution de sulfure de sodium cristallisé à 50 gr. par litre, et l'on prend 25 cc. de cette solution pour le dosage et la prise de titre.

Nous devons dire, en terminant, que notre méthode est à l'abri de toute critique ; le sulfure de sodium renfermant toujours des hyposulfites, on ne peut pas doser, avec l'iode, l'excès de sulfure de sodium ajouté, puisque l'hyposulfite, qui agit sur l'iode, n'agit pas sur la solution de zinc, et la liqueur répérante n'est pas, dans notre méthode, le sulfure de sodium, mais la liqueur d'iode.

N. B. — Dans le titrage du sulfure de sodium par l'iode, comme dans celui de l'excès de sulfure de sodium, il importe de neutraliser aussi exactement que possible avec l'acide acétique dilué, de façon à faire le titrage iodométrique en milieu aussi neutre

que possible et en solution très étendue. En tenant compte de ces indications, le dosage iodométrique se fait très aisément.

Sur la calcination des précipités de sulfate de baryum ; dessiccation des précipités avant calcination,

Par M. H. Pellet.

M. le professeur L.-L. de Koninck a fait paraître dans le *Bulletin de la Société chimique de Belgique* du 3 mars 1907, p. 116, un article concernant la calcination des précipités de sulfate de baryte, article se terminant par les conclusions suivantes :

« On peut, je pense, conclure, de ce qui précède, que la réduc-
« tion du sulfate barytique par le filtre n'est pas à craindre,
« sans qu'il soit nécessaire d'incinérer le filtre à part, pourvu
« qu'on ait soin de traiter celui-ci à basse température, en chauf-
« fant dès le début en creuset ouvert. Dans ces conditions, ou
« bien, comme je le crois, il n'y a réellement pas de réduction,
« celle-ci exigeant une température plus élevée, ou bien, comme
« le dit Treadwell, la petite quantité de sulfure produite est
« réoxydée entièrement. Il n'est pas à ma connaissance, au sur-
« plus, que ceux de mes confrères qui sont à la tête de labora-
« toires industriels et qui, en cette qualité, ont constamment à
« effectuer des pesées de sulfate barytique, aient jamais cons-
« taté, dans leur pratique, la réduction de ce composé, ni la
« nécessité de précautions bien particulières pour éviter cette
« réduction ».

Nous pouvons confirmer absolument les assertions de notre très distingué collègue.

Evidemment, au début de notre carrière (il y a de cela plus de 40 ans), nous avons suivi les principes indiqués dans tous les ouvrages spéciaux d'analyse chimique pour la calcination des précipités : séparation du précipité, calcination dans un creuset de platine (ou de porcelaine suivant la nature du précipité), calcination à part du filtre sur le couvercle du creuset, etc., etc. ; mais, avec toutes ces manipulations, il était difficile de faire un grand nombre d'essais à la fois, et, de plus, il fallait acquérir une habileté particulière pour éviter des pertes. Aussi, dès 1874, avons-nous fait un certain nombre d'essais à l'effet de rechercher si réellement il était indispensable d'exécuter scrupuleusement les manipulations indiquées, ou bien s'il n'était pas possible de calciner directement tous les précipités.

Nous n'avons pas tardé à constater que la séparation du

précipité du filtre était généralement inutile, même lorsqu'on calcinait dans un creuset de platine à la façon ordinaire, mais qu'elle était complètement inutile dans les cas où l'on calcinait les précipités dans une capsule ordinaire, placée dans un four à incinérer de sucrerie.

Depuis 30 ans, nous n'avons pas fait beaucoup de calcinations par simple chauffage au bec de gaz direct, d'autant plus que, pour une foule de précipités, il y a des réductions (oxyde de cuivre, etc.) donnant des poids variables de matière calcinée.

Avec le four à incinérer des sucreries, l'atmosphère est généralement oxydante, et la calcination à l'air libre s'effectue rapidement ; le charbon se brûle facilement, tandis que, dans des creusets, surtout lorsqu'ils sont fermés, on est obligé de chauffer au chalumeau pour obtenir un résidu exempt de particules de charbon.

Nous arrivons même à réduire de plus en plus la hauteur de nos capsules, et, pour le charbon, nous employons des plateaux de platine à rebord de 2 à 3 millimètres, dans lesquels l'incinération se fait très rapidement, ces plateaux étant mis dans le four à moufle.

Nous conseillons donc de ne jamais séparer aucun précipité du filtre qui le retient, de ne pas employer les creusets-filtres de Gooch à mousse de platine et de tout calciner au moufle de sucrerie, en utilisant, suivant les cas, des capsules de platine ou de porcelaine de forme basse et présentant une grande surface. On gagne ainsi un temps considérable, et l'on peut facilement pratiquer simultanément jusqu'à dix calcinations. On modère la température à volonté suivant les précipités à calciner.

Nous avons parlé de la dessiccation des précipités. Là encore nous avons à signaler notre manière de procéder.

On a l'habitude de dessécher les précipités avant de les calciner ; nous n'avons jamais compris l'utilité de cette opération. Toujours pressé en sucrerie d'avoir les résultats, nous avons calciné bien souvent des précipités sans dessiccation préalable, et nous n'avons jamais remarqué d'inconvénient à procéder ainsi. Depuis 30 ans, nous ne desséchons plus aucun précipité devant être calciné ; bien plus, nous avons constaté que, en dehors du temps gagné, cette façon d'agir présente de réels avantages. En effet, certains précipités légers, tel que celui de silice gélatineuse, sont entraînés partiellement, pendant la calcination du précipité séché, avec les gaz que produit la calcination du papier sec. Avec le filtre placé humide dans la capsule portée au rouge, il n'y a aucun danger de projections, et, de

plus, la matière se carbonise sans donner, pour ainsi dire, de flammes, et il reste une enveloppe de carbone qui protège le départ du précipité léger. Ce carbone se brûle ensuite très facilement. Si parfois il résiste à la combustion, comme cela se présente pour certains précipités de pyrophosphate magnésien, nous employons l'acide nitrique fumant pour obtenir le précipité blanc, au lieu de recourir à une calcination pratiquée dans un creuset, au chalumeau, durant plusieurs minutes.

Enfin, nous ajouterons que, pour beaucoup de dosages d'humidité, par exemple, on met dix fois plus de temps qu'il n'en faut pour un résultat certain.

Par exemple, pour un sucre dont on pèse 5 gr. et qui ne contient que 0 gr. 05 d'eau, on laisse la capsule pendant deux ou trois heures à l'étuve, alors qu'il suffit de faire une première pesée au bout de 15 minutes et une deuxième 10 minutes après, pour constater que l'essai est terminé au bout de 15 minutes (parfois après 5 minutes, lorsque le sucre est placé dans une capsule métallique plate et que l'étuve est chauffée à point).

Il nous semble qu'on perd souvent beaucoup de temps lorsqu'on suit à la lettre certaines précautions enseignées aux chimistes. Nous estimons que, dans les Écoles, il est excessif de faire de l'analyse qualitative pendant une année et de l'analyse quantitative pendant une deuxième année.

Quelle différence y a-t-il entre les deux modes d'analyse ? En dehors de la pesée, il n'en existe pas, car les meilleures méthodes quantitatives sont le plus souvent les meilleures méthodes qualitatives, surtout lorsqu'il s'agit de séparer les corps les uns des autres pour obtenir des réactions nettes.

Si l'on étudie simultanément l'analyse qualitative et l'analyse quantitative, on apprend bien vite les réactions spéciales qualitatives non applicables aux dosages par voie humide ou par voie sèche.

Indice d'iode des huiles d'olive ; variations de l'indice des huiles tunisiennes,

Par M. R. Marcille,
Chimiste principal au laboratoire de la Direction de l'agriculture, à Tunis.

S'il est relativement aisé d'obtenir au laboratoire des échantillons d'huile des diverses graines oléagineuses utilisées industriellement, il n'en est pas de même pour les huiles d'olive, ces fruits étant de conservation précaire, et les variétés étant extrêmement nombreuses ; leur étude ne peut donc être entreprise

d'une manière approfondie que par des personnes habitant les lieux de production.

Nous avons, en effet, reconnu en Tunisie plus de 80 variétés; en Italie, on les estime à plus de 300, et tous les pays oléicoles en possèdent un très grand nombre. D'autre part, la tâche est encore compliquée par la localisation des variétés; bien rares doivent être celles qui sont répandues dans tout un pays (en Tunisie il n'en existe pas); elles sont plus généralement spéciales à une région et même à une localité.

Nous occupant depuis plusieurs années de l'étude systématique des variétés tunisiennes, nous pouvons actuellement fournir sur elles certaines indications utiles (1).

Tout d'abord, nous avons constaté que, pour la Tunisie, c'est bien la variété qui produit les différences dans la constitution des huiles, spécialement leur teneur en glycérides concrets; le climat, la situation géographique, la composition du sol n'exercent sensiblement aucune influence.

Dans l'analyse des huiles fournies par les diverses variétés, l'indice d'iode est le chiffre qui présente les variations les plus considérables. Ce facteur étant un élément important pour la détermination de la pureté des huiles, nous croyons utile d'informer les chimistes que les limites admises ne peuvent s'appliquer à certaines huiles d'origine tunisienne.

Nous avons obtenu, par la méthode de Vijs, les chiffres extrêmes suivants :

Maxima	Indice d'iode de l'huile	Indice d'iode des acides fluides
Chemlali de Tunisie (2) . .	95,5 (94 Hübl)	109
Chétoni de Tunis	93	106,5
Chaïbi.	92	108
Minima		
Chemlali de Djerba	79,9	97

Ces échantillons d'huile nous ont été fournis par des olives cueillies par nous, triturées et pressées au laboratoire, et des résultats identiques ont été obtenus trois années de suite.

Les variétés ayant présenté les maxima ne sont pas quelques variétés peu communes; elles constituent, au contraire, la majorité des arbres formant les olivettes du nord de la Tunisie; aussi des produits commerciaux ont-ils des indices d'iode de 91 à 93.

(1) *Bulletin de la Direction de l'agriculture de Tunisie*, octobre 1906.
(2) L'indice thermosulfurique Tortelli est de 51°-52°.

Les huiles d'une usine des environs de Tunis, produisant annuellement 250.000 kilogr. d'huile, ont des indices variant de 90 à 92 ; une huile d'une exploitation algérienne voisine de la frontière de Tunisie nous a fourni le chiffre de 95,7 (Vijs). On est donc loin des moyennes indiquées par la plupart des auteurs et dont M. Sidersky a donné une reproduction dans le numéro des *Annales de chimie analytique* de février 1907. Dans cet article, les limites indiquées pour l'indice d'iode (Hübl) est de 79,5 à 88, ce qui correspond à 81-89,5 (Vijs).

Si les huiles dont nous venons de parler ne se sont pas encore trouvées en quantités notables dans le commmerce, cela provient de ce que jusqu'ici la fabrication de l'huile était fort négligée dans le nord de la Régence ; la culture de l'olivier était regardée comme accessoire dans ces régions, où la culture des céréales et l'élevage du bétail constituent les principales richesses ; mais de grands progrès ont été réalisés pendant ces dernières années ; d'importantes olivettes ont été acquises par des sociétés et par des Européens qui y consacrent tous leurs soins ; de plus, les propriétaires des huileries ont reconnu les avantages qu'il y avait pour eux à produire des huiles de première qualité, au lieu de travailler à façon des olives ensilées pendant plusieurs mois.

Le marché européen est donc appelé à recevoir de plus en plus de telles huiles, car la production du nord tunisien peut atteindre 12 millions de kilogr., et ces huiles seront certainement recherchées à cause de leur faible teneur en glycérides concrets, ce qui ne les rend congelables qu'à des températures inférieures à 3 ou 4 degrés.

Des difficultés se sont d'ailleurs déjà présentées dans l'exportation de ces huiles.

L'année dernière, un laboratoire belge, qui avait eu à en analyser quelques échantillons, a rédigé le bulletin suivant :

Densité à 15°	0,9177
Indice d'iode	91,7
Echauffement sulfurique. . . .	46

Huiles de sésame, de coton, d'arachide : néant.

« Cette huile d'olive présente un indice d'iode et un chiffre
« d'échauffement sulfurique supérieurs aux limites admises.
« Malgré l'absence des trois huiles recherchées, on doit considé-
« rer cette huile comme suspecte de falsification ».

Le préjudice causé aux exportateurs par de telles analyses est notable, et cependant les huiles d'olive sortant de Tunisie peu-

vent être considérées comme pures, car un droit prohibitif de 35 fr. par 100 kilogr. frappe les huiles de graines à leur entrée dans ce pays.

Les chimistes doivent donc être prévenus des anomalies que nous signalons en ce moment, et celles-ci, bien certainement, ne sont pas spéciales à la Tunisie.

On ne peut évidemment pas admettre des limites aussi étendues que celles indiquées pour toutes les huiles d'olive ; mais lorsqu'un chimiste se trouve en présence d'une huile à indice d'iode élevé, dans laquelle il ne constate la présence d'aucune huile de graines, il doit autant que possible s'informer du lieu d'origine de l'huile analysée, avant de porter des conclusions contre sa pureté, car certaines huiles d'olive pures présentent des indices d'iode tout à fait anormaux. En Tunisie, c'est le cas de la plupart des huiles du nord, des régions de Tunis, de Bizerte, de Zaghouan, du Cap Bon, et, dans le sud, de certaines huiles, dites infigeables, de la région de Monastir.

Dosage des éthers dans les vins,

Par M. le Dr Hubert.

Une partie des acides du vin se combine aux alcools, principalement à l'alcool éthylique, pour former des éthers. Les acides volatils gras monobasiques, en particulier l'acide acétique, ne donnent que des éthers neutres volatils. Les acides non volatils, bibasiques, forment, au contraire, deux classes d'éthers : les éthers acides, dans lesquels l'hydrogène d'un seul carboxyle est remplacé par un radical alcool ; ces éthers acides se comportent comme des acides, forment des sels, etc. ; enfin, les éthers neutres, dans lesquels les deux carboxyles ont été remplacés.

Ethers totaux. — On introduit 50 cc. de vin et 100 cc. de soude décinormale dans une fiole de 500 cc. ; on agite ; on bouche la fiole, et on l'abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire ; au bout de ce temps, on peut considérer la saponification des éthers comme terminée ; on ajoute au mélange 100 cc. d'acide sulfurique décinormal, et l'on agite ; on prend deux grands verres à expériences de 750 cc. environ de capacité ; on les remplit aux 3/4 d'eau distillée, puis on y ajoute quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine et de la soude décime, jusqu'à coloration rose persistante pendant une minute ; dans le premier verre, on introduit 10 cc. du vin à examiner, et, dans le deuxième, 50 cc. du vin traité à la soude, puis réacidifié comme

il est indiqué plus haut ; ces 50cc. correspondent à 10cc. de vin ; on titre l'acidité des deux liquides au moyen de la soude décime, qu'on ajoute jusqu'à coloration rose persistante. En opérant ainsi sur le vin très dilué, on n'est pas gêné par sa couleur, qui, de rouge, passe au vert, pour revenir au rose franc lorsque le liquide est légèrement alcalin. La grande dilution permet de distinguer très nettement l'apparition de la réaction colorée.

1 cc. de soude décime saponifie 0gr.00878 d'éther acétique ; il faudra donc multiplier par 0,878 la différence entre les deux nombres de cc. de soude titrée employés, pour avoir les éthers totaux, qu'il convient d'évaluer en acétate d'éthyle.

Ethers volatils. — On distille un demi-litre de vin à feu très modéré, de manière que la moitié passe en une heure environ dans un ballon jaugé de 250cc. ; lorsque le liquide arrive tout près du trait de jauge, on retire le ballon ; on le plonge dans l'eau froide ; on complète au trait avec de l'eau distillée ; on prélève 50cc. du mélange, qu'on introduit dans un ballon de 300cc. avec 30cc. d'alcool absolu chimiquement pur et 20cc. de soude décime ; on chauffe au réfrigérant à reflux pendant une heure ; on procède ensuite comme l'ont indiqué MM. Girard et Cuniasse pour le dosage des éthers dans leur *Manuel pratique de l'analyse des alcools* (p. 197 et 198).

Quelques chimistes procèdent différemment et redistillent une seconde fois le premier distillatum, de façon à obtenir en fin de compte un liquide titrant près de 50°. Je considère comme défectueuse cette manière de procéder, parce qu'elle donne des résultats trop faibles. Il n'y a pas dans les vins que deux classes bien tranchées d'éthers : les éthers volatils et les éthers non volatils. Entre le plus volatil et celui dont le point d'ébullition est le plus élevé, il existe toute une gamme ; donc, suivant que la distillation sera plus ou moins complète, suivant qu'elle sera conduite plus ou moins rapidement, on trouvera des chiffres différents, et, si une seule distillation cause des erreurs, deux distillations les exagéreront encore davantage. L'expérience prouve du reste qu'il en est bien ainsi.

Sur la densité des savons,

Par M. G. Bouchard.

Les savons du commerce à base de soude étant solubles dans l'eau et plus ou moins gluants, surtout lorsqu'ils sont récemment fabriqués, les méthodes générales de détermination de la densité leur sont peu applicables.

C'est ce qui fait laisser de côté cette constante, qui présente cependant un réel intérêt. On connaît depuis longtemps le procédé qui consiste à déterminer la densité à l'aide d'une balance ordinaire (1); ce procédé, très simple, donne, pour les savons, des résultats d'une exactitude bien suffisante.

Voici comment il convient d'opérer : couper, au milieu de l'échantillon à examiner, un cube de savon de 10 à 20 gr. et le suspendre à une potence à l'aide d'un fil très fin ; sur le plateau d'une balance, placer un vase contenant un liquide de densité connue *d*, dans lequel le savon est insoluble ; mettre à côté de ce vase un poids connu P, supérieur à celui du morceau de savon, et équilibrer le tout par une tare ; plonger dans le vase le solide suspendu à la potence, de façon qu'il soit complètement immergé et ne touche ni le fond, ni les bords ; l'équilibre est rompu, et, pour le rétablir, il faut remplacer le poids P par un poids inférieur *p*. P — *p* représente la poussée qu'éprouve le corps, c'est-à-dire, d'après le principe d'Archimède, le poids d'un volume de liquide égal à celui du cube de savon. On coupe alors le fil ; le savon tombe au fond du vase et l'équilibre est de nouveau rompu. Une nouvelle pesée donne le poids du solide : P—*p'*.

Si nous appelons D la densité cherchée, nous aurons :

$$D = d\,\frac{P-p'}{P-p}$$

Comme liquide à employer pour les déterminations, nous donnons la préférence à l'essence de térébenthine rectifiée; comme fil on peut prendre un cheveu.

La densité du liquide est prise à 15°.

Certains savons, le savon bleu pâle, par exemple, présentent de petites vacuoles; il est bon, dans ce cas, au lieu d'employer un morceau de savon d'une forme voisine d'un cube, d'en couper une lame de faible épaisseur (3 à 5 millimètres) ; de cette façon, les vides se remplissent de liquide.

En appliquant cette méthode à une centaine de savons français, nous avons obtenu les résultats contenus dans le tableau qui suit et qui montre qu'avec la simple détermination de la densité, il est possible de juger de la pureté d'un échantillon.

Associée au dosage des matières grasses, cette constante permet de distinguer immédiatement un savon naturellement riche en corps gras d'un autre qui l'est devenu par perte d'eau.

(1) Raimondi, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1856, t. XLIII, p. 437.

	Densité.
	—
Liège	0,820
Savon bleu pâle marbré	1,035
— de suif marbré.	1,080-1,095
— d'huile de coco marbré	1,120-1,180
— vert à l'huile de pulpe d'olive . .	1,035
— jaune résineux.	1,045-1,060
— blanc pur 60 et 72 p. 100 d'huile .	1,025-1,045
— — — sec.	1,025-1,065
— mi-cuit à l'huile de coco	1,090-1,210
— de toilette pur.	1,035-1,070
— de toilette inférieur	1,090-1,210

Caractérisation rapide de l'acide urique dans les sédiments et dans les calculs organiques,

Par M. E. Leturc.

M. le Dr Riegler a publié, en mai 1902, un travail dans lequel il a fait remarquer que, si l'on ajoute à l'hydrate tungstique (WO^3H^2O) quelques parcelles d'acide urique, puis de la lessive de soude, on obtient une coloration bleue analogue à celle de la liqueur de Fehling. Cette réaction a été également mentionnée en octobre 1904 par M. C. Frabot (1).

J'ai utilisé ces réactions pour rechercher l'acide urique dans les calculs organiques, en me servant tout simplement du réactif phosphotungstique de M. Moreigne.

Le mode opératoire le plus employé, pour reconnaître si un calcul ou un sédiment est formé d'acide urique, consiste à humecter une parcelle de la matière avec une goutte d'AzO^3H ; on chauffe à une douce chaleur jusqu'à évaporation complète ; le résidu est alors soumis aux vapeurs ammoniacales, qui donnent la coloration rouge-pourpre de la murexide, laquelle passe au bleu-pourpre par addition d'une goutte de potasse caustique.

Ayant fréquemment à reconnaître la nature de sédiments et calculs organiques, j'ai remarqué que cette réaction n'est pas toujours très nette, surtout lorsqu'on se trouve en présence d'un calcul fortement coloré.

J'opère de la façon suivante : je divise le calcul en deux fragments, en le sciant au niveau de son centre, ce qui permet d'observer s'il est homogène ou s'il présente plusieurs zones concen-

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1904, p. 371.

triques et un noyau central. On peut déjà noter la couleur de ces zones, qui donne un premier aperçu sur sa composition. A l'aide d'un canif, je racle chaque zone en mettant de côté la poudre obtenue, et je soumets ces diverses portions à l'essai suivant : dans une petite capsule de porcelaine, je place une petite pincée de la poudre à essayer avec environ 1 cc. d'eau distillée; je chauffe à une douce température jusqu'à dissolution, puis j'ajoute 2 cc. de réactif de Moreigne; j'agite et j'ajoute 1 ou 2 gouttes de lessive de soude ; le liquide prend immédiatement une magnifique coloration bleue, si la matière essayée contient de l'acide urique, même à l'état de traces. J'ai constaté que cette réaction est sensible au 1/100.000. Je peux même ajouter que, par comparaison avec des solutions colorées, on arriverait facilement à doser l'acide urique contenu dans les calculs.

Le réactif de Moreigne se prépare de la façon suivante : on prend 20 gr. de tungstate de soude pur ; on ajoute 10 gr. d'acide phosphorique (D = 1,130) et 100 gr. d'eau; on fait bouillir pendant 20 minutes, en remplaçant l'eau évaporée, et la liqueur devenue alcaline est acidulée par l'acide chlorhydrique.

Dosage du tannin dans le vin.

Dans un travail publié par le *Zeischr. f. analyt. Chemie* (1), M. Feldmann propose de modifier le procédé Neubauer-Lœwenthal en remplaçant la solution titrée de permanganate de potasse par une solution titrée d'hypochlorite de chaux. Or, cette méthode est précisément celle que Lœwenthal a préconisée. En effet, dans la 3e édition du *Traité de chimie analytique de Frésénius* (1875, p. 811), Lœwenthal indique que son procédé repose sur l'oxydation du tannin par le permanganate de potasse ou l'hypochlorite de chaux en présence d'une grande quantité de carmin d'indigo. La solution de permanganate de potasse a, sur celle d'hypochlorite de chaux, l'avantage de se conserver beaucoup mieux, mais, suivant l'auteur, la fin de l'opération est plus facilement saisissable avec l'hypochlorite de chaux.

X. Rocques.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 113.

Etude sur la recherche des fraudes des vins,

Par M. G. Halphen.

(Suite et fin) (1)

Ces courbes présentent quelques particularités, qu'il importe de signaler. Si l'on fait exception pour les vins de la Loire-Inférieure, qui se placent bien au-dessus des autres, on voit que la courbe des moyennes du Laboratoire municipal se rencontre avec les autres entre 9° et 10°. Elle s'en écarte progressivement aux autres points, ce qui est inévitable, puisqu'elle représente les minima des *moyennes* des vins aux divers degrés, tandis que les autres courbes représentent des minima particuliers. Celles-ci montrent une grande concordance entre 9° et 10°5 ; à partir de ces points, les écarts s'accentuent entre les vins du Mâconnais, du Beaujolais et ceux du Bordelais, d'une part ; ceux de l'Hérault et les Aramons, d'autre part, ce qui s'explique aisément, parce que, pour les vins de l'Hérault, par exemple, un titre alcoolique inférieur à 9° représente l'exception, tandis qu'il est fréquent pour les petits Aramons.

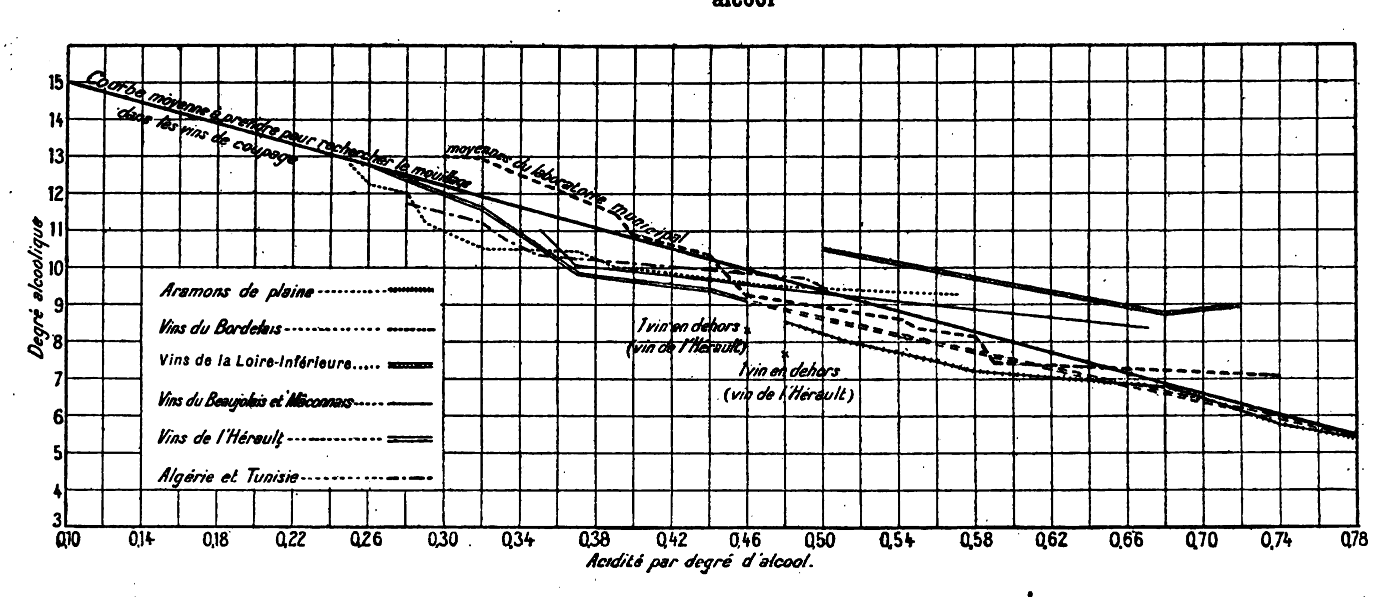
Deux vins de l'Hérault se trouvent en dehors de la courbe. Les éléments nous manquent pour rechercher les raisons de ces exceptions, qui ne représentent pas, en somme, une proportion de 2 p. 100 sur les vins de l'Hérault et de 0,1 p. 100 sur l'ensemble.

Si l'on cherche, au moyen de ces données, la possibilité de constater le mouillage et les limites dans lesquelles il a été pratiqué, on constate, en considérant toutes les variations du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ des vins isolés, depuis les minima jusqu'aux maxima, que le nombre d'échantillons qui, mouillés à 20 p. 100, passeraient inaperçus, se répartissent de la façon suivante :

Degré alcoolique	Nombre total d'échantillons étudiés	Nombre d'échantillons qui, mouillés à 20 p. 100, passeraient inaperçus.
7 à 7,5	5	3 soit 60 p. 100
7,5 à 8	12	3 — 25 —
8,0 à 8,5	15	2 — 13,3 —
8,5 à 9,0	22	0 — 0
9,0 à 9,5	49	8 — 16,4 —
10 à 10,5	60	19 — 31,8 —
10,5 à 11	102	35 — 34,1 —
11 à 12	204	75 — 36,8 —
12 à 13	151	56 — 37,0 —

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 129.

Valeurs minima du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ de différents vins.



soit, pour 661 échantillons, une moyenne de 31,6 p. 100, c'est-à dire environ un tiers.

Cette proportion se trouve réduite lorsqu'on se trouve en présence d'un vin de coupage auquel on est en droit d'attribuer une valeur moyenne, valeur fournie très approximativement par la droite qui part du degré alcoolique 15.

Nous avons relevé, par exemple, sur notre cahier d'analyses, 6 échantillons de vin reconnus mouillés par comparaison, échantillons pris *tout à fait au hasard*.

Les résultats qu'ils fournissent ont permis de retrouver avec une exactitude relativement grande le degré alcoolique du vin tel qu'il était avant le mouillage.

L'établissement de ces courbes présente un intérêt tout spécial en raison du caractère complémentaire qu'elles apportent à la règle alcool-acide. En effet, les petits vins chez lesquels la somme alcool-acide tend à descendre au-dessous de la normale sont ceux qui, à l'état naturel, présentent le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ le plus élevé. Un vin alcoolique mouillé sera donc caractérisé par la faiblesse du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$, puisque l'addition d'eau ne modifie pas sensiblement les proportions relatives des différents éléments. Deux exemples montreront la valeur de cette remarque :

Un vin de l'Hérault a une somme alcool-acide $6,6 + 5,17 = 11,17$, qui le rendrait suspect s'il était prouvé qu'il ne s'agit pas d'Aramon, mais son rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}} = 0,783$ correspond, d'après notre courbe, à un vin initial, d'environ 5°,5. Il n'a donc pas été mouillé.

Les vins de Loir-et-Cher qui, d'après les moyennes du Laboratoire municipal, ont une somme alcool-acide $= 12,34$, pour un titre alcoolique de 7°, ont un rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}} = 0,738$, qui correspond à des vins à 6°, ce qui permet de reconnaître qu'ils n'ont pas été mouillés.

Inversement, des vins riches qui, après dilution, présenteraient une bonne somme alcool-acide, seraient signalés par la valeur de leur rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$. Voici, par exemple, un vin de la Gironde mouillé au cinquième, il donne :

Alcool, 9°,6 ; acidité, 3,23; d'où somme alcool-acide $= 12,83$.

Rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}} = 0,336$, correspondant, d'après nos courbes, à un vin ayant au moins 10°5. Ce vin est donc mouillé.

Un autre vin de la même région, également mouillé au cinquième, donne :

Alcool, 8°,8 ; acidité, 3,84 ; d'où somme alcool-acide = 12,64.

Rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ = 0,436, correspondant à un vin ayant au minimun 9°,4 ; ce vin est encore mouillé.

Ainsi, par l'étude du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$, il semble possible de donner plus de précision à la règle alcool-acide, dans les cas limités où elle peut donner des doutes, et aussi dans ceux, signalés par l'auteur, où elle n'est pas applicable (cépages d'Aramon).

De semblables résultats méritaient d'être signalés. Il serait toutefois exagéré d'en tirer, dès maintenant, des conclusions formelles, avant qu'une étude analytique, spécialement orientée dans cette direction, ait apporté une sanction à ces observations.

Vinage.

L'addition d'alcool au vin produit deux résultats : elle affaiblit le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$. non-seulement parce que la valeur du terme alcool augmente, mais encore parce que, l'alcoolisation n'étant jamais effectuée avec l'alcool absolu, il y a à la fois vinage et mouillage, et parce que ces deux opérations diminuent le quotient de ce rapport. En même temps, le titre alcoolique du vin augmentant, le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$, qui lui correspond dans la courbe, se trouve, lui aussi, amoindri, de sorte que cette pratique peut parfaitement échapper à l'examen. Ainsi, un vin contenant 12 p. 100 d'alcool et ayant une acidité égale à 4,04 est viné avec de l'alcool à 90°, jusqu'à ce que son degré soit porté à 14° ; ce vin présente alors les caractères suivants :

Alcool, 14° ; acidité, 3,97 ; $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ = 0,284, correspondant à un vin ayant au moins 11°,6.

Vinage et mouillage.

Si nous mouillons ce même vin au cinquième, ses caractères deviennent : alcool, 11°,2 ; acidité, 3,176 ; rapport = 0,284 correspondant à un vin ayant 11°6. Ici, la fraude n'est pas plus manifeste.

Mais il n'en est pas de même pour un vin contenant 11°,4 p.100 d'alcool, et ayant une acidité = 3,55.

En l'additionnant de 2,6 p. 100 d'alcool à 90°, on porte son titre alcoolique à 13°4 et son acidité devient 3,46 ; après un mouillage au cinquième, il devient :

Alcool, 10°,72 ; acidité, 2,77 ; $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}} = 0{,}26$, correspondant à un vin titrant au moins 12°,2. Dans ce cas, le mouillage est manifeste.

Compte rendu du Ier Congrès international d'hygiène alimentaire, tenu à Paris du 22 au 27 octobre 1906.

COMPTE RENDU SOMMAIRE DES TRAVAUX DE LA IVe SECTION,

Par M. X. ROCQUES.

(Suite et fin) (1)

2° UNIFICATION INTERNATIONALE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES DENRÉES ALIMENTAIRES

La section a reçu deux rapports relatifs à cette unification : l'un de M. André (Belgique) et l'autre de M. Chassevant (France).

Tous deux sont d'accord pour montrer l'intérêt que présente l'unification et ils indiquent des moyens analogues pour la réaliser.

Il est entendu qu'il s'agit d'unifier les méthodes d'analyse devant être employées par les laboratoires officiels chargés de la recherche de la fraude. Quant aux chimistes chargés par les tribunaux des expertises de denrées alimentaires, ils restent libres de recourir à tous les moyens d'investigation qui leur paraîtront propres à établir la vérité, comme c'est leur rôle. Il est évident qu'ils mettront à profit les méthodes officielles qui auront fait l'objet d'une sélection soigneuse et qui seront tenues au courant des progrès de la science. Il est évident aussi que les chimistes officiels chargés de découvrir la fraude pourront joindre à ces méthodes officielles celles qui leur paraîtront de nature à rendre leur travail plus efficace.

Pour clore la discussion, MM. André et Chassevant ont présenté le vœu suivant, qui a été adopté :

« 1° Il est nécessaire d'obtenir l'unification internationale des méthodes d'analyses des denrées alimentaires dans les laboratoires officiels qui sont chargés de la détermination et de la répression de la fraude et des falsifications ;

« 2° Pour réaliser pratiquement cette unification, les Commissions officielles chargées par les divers Etats de la réglementation des méthodes analytiques des laboratoires officiels d'analyse,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 103 et 143.

devront adopter autant que possible les procédés déjà en usage dans les autres pays qui ont publié des méthodes officielles d'analyse (S'inspirer des documents publiés par le Ministère de l'agriculture de Belgique sous les auspices de la Commission internationale instituée par les Congrès internationaux de chimie appliquée) ;

« 3° Inviter les pouvoirs publics des différentes nations à provoquer la réunion d'une Conférence internationale dans laquelle sera élaboré et adopté un code uniforme des méthodes d'analyse des principales denrées alimentaires ;

« 4° Que rien ne soit négligé pour que l'unification des méthodes d'analyse puisse être considérée comme le résultat de la consultation de toutes les personnes compétentes en la matière ;

« 5° Que les conventions relatives aux méthodes d'analyse soient tenues au courant des progrès de la science ; qu'elles reçoivent une publicité suffisante, de préférence par l'insertion dans des textes de lois ou de règlements ;

« 6° Que, pour la fixation des normes ou bases d'appréciation, on ait soin de distinguer, autant qu'il peut être utile dans l'intérêt de l'industrie et de la science, entre les diverses variétés de denrées, d'après les conditions de leur production, le pays ou la région d'où elles proviennent ; que, dans la fixation des bases d'appréciation, il soit tenu compte des anomalies que présentent exceptionnellement les caractères de certaines denrées ».

Dans le même ordre d'idées, le vœu suivant a été adopté :

« Que le 14e Congrès international d'hygiène et de démographie, qui sera réuni à Berlin en 1907, réorganise la Commission instituée par le 6e Congrès tenu à Vienne en 1887, à l'effet de préparer une entente internationale concernant la législation et la surveillance du commerce des denrées alimentaires, avec mission d'étudier spécialement la question de l'unification de la législation et celle de l'organisation, au point de vue international, des services de surveillance (inspection et analyse) ».

Ce vœu a recueilli les signatures de MM. Paterno (Italie), A. Gautier, Bordas, Rocques, Chassevant (France), Berstchinger, Ambuhl (Suisse), Bömer, Weil (Allemagne), Hymans (Hollande), André (Belgique).

3° LÉGISLATION ET RÉPRESSION DES FRAUDES.

L'unification de la législation des fraudes était à l'ordre du jour de la 4e section. Nous n'avons pas eu de rapport sur cette question délicate à résoudre.

Au sujet des moyens à employer pour rendre plus efficace la répression des fraudes, M. Rocques a montré certains inconvénients que présente, dans la pratique, la loi française actuelle. Cette loi, comme, d'ailleurs, la plupart des lois étrangères, punit le délit de falsification et le délit de détention ou de mise en

vente des produits falsifiés, c'est-à-dire la complicité de la falsification. Or, ces délits étant correctionnels, il est indispensable que le juge puisse établir la mauvaise foi de l'inculpé. L'inconvénient est que précisément cette preuve est souvent très difficile à faire, d'où il résulte que des fraudes réellement constatées ne sont l'objet d'aucune répression.

D'après M. Rocques, on éviterait cet inconvénient qui, dans la pratique, est très grave, en infligeant une simple contravention à celui qui de bonne foi détient ou vend un produit falsifié Cette légère pénalité, n'ayant aucun caractère infamant, pousserait les vendeurs à s'assurer de la qualité des produits qu'ils achètent.

M. André dit que cela existe en Belgique. On peut distinguer trois cas :

1er cas : Mise en vente d'un produit falsifié et mauvaise foi du vendeur établie : délit frappé d'une peine correctionnelle.

2e cas : Mise en vente d'un produit falsifié et mauvaise foi du vendeur non établie : contravention.

3e cas : Mise en vente d'un produit non falsifié, mais anormal : contravention.

M. Weil (Strasbourg) fait remarquer qu'on distingue également, en Allemagne, la vente d'un produit falsifié faite de bonne foi de celle qui est faite de mauvaise foi.

Finalement, MM. Rocques et Fayolle proposent le vœu suivant, qui est adopté :

« Pour assurer la répression efficace des fraudes des matières alimentaires, deux sortes de pénalités pourront être appliquées :

« 1° Pénalités correctionnelles lorsque la mauvaise foi du débitant sera établie ;

« 2° Simple contravention lorsque la mauvaise foi ne pourra être établie et que, par conséquent, aucune peine correctionnelle ne saurait être appliquée ».

M. Roux a exposé les résultats de l'enquête à laquelle il s'est livré sur les laboratoires officiels français susceptibles de collaborer à l'application de la loi sur les fraudes et sur l'organisation du fonctionnement des services de contrôle et des services techniques dans l'application de cette loi.

Certaines règles générales sont utiles à poser. C'est ainsi que M. Bellier montre l'intérêt qu'il y a à faire opérer les prélèvements par des agents ayant des connaissances techniques suffisantes et munis d'un outillage élémentaire On peut ainsi effectuer un premier triage et prélever des échantillons déjà très suspects, ce qui diminue le nombre des analyses faites sur des échantillons de qualité marchande.

M. André dit que cela est très utile et qu'en Belgique on tend à instruire le plus possible le personnel chargé d'effectuer les prélèvements.

Un autre point intéressant est d'organiser un réseau d'inspection suffisamment serré pour que la fraude ne puisse se propager.

Au cours de cette discussion, M. Armand Gautier a proposé d'émettre le vœu suivant :

« Toutes les villes de plus de 20.000 habitants seront tenues d'avoir un laboratoire municipal, entretenu par les deniers de la ville, pour l'examen des matières alimentaires ».

Ce vœu a été adopté.

Enfin, sur les questions relatives à l'expertise, la section a reçu un rapport de M. Fayolle relatif au fonctionnement de l'expertise contradictoire.

M. Dubron a présenté, à ce sujet, diverses observations, mais la discussion n'a pas eu de sanction, la plupart des membres de la section étant partisans de connaître au préalable les résultats que donnera l'expertise contradictoire telle qu'elle a été organisée en France.

En résumé, la section IV a eu à examiner un grand nombre de questions importantes. En dehors de l'intérêt que les communications et les rapports ont présenté au point de vue technique, les chimistes français ont eu le plaisir de pouvoir faire, avec les délégués étrangers que nous avaient envoyés la plupart des pays, des échanges d'idées qui porteront assurément leurs fruits.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Mode d'emploi de la benzidine pour la recherche des oxydants directs et indirects. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1906). — La benzidine ou diphénylène-diamine a été proposée par Adler pour la recherche, avec l'aide de l'eau oxygénée, du sang dans les matières fécales ; d'autres expérimentateurs, entre autres M. Bourquelot, ont signalé ce corps comme étant susceptible de donner, en présence des corps oxydants, une coloration bleue, résultant de son oxydation.

Pour expérimenter cette réaction, M. Denigès, au lieu de se servir d'une solution alcoolique de ce corps, a préparé un réactif auquel il donne le nom de *solution d'acétate de benzidine* et qui se compose de :

Benzidine pure . . .	1 gr.
Acide acétique. . . .	10 cc.
Eau distillée	30 à 35 cc.

On fait bouillir jusqu'à dissolution et l'on complète 50 cc. ; on filtre s'il y a lieu, et l'on conserve en flacon jaune.

Pour rechercher le sang dans les vomissements, dans les matières fécales ou dans tout autre liquide, on délaie ces matières avec un peu d'eau si c'est nécessaire; on ajoute 1/2 cc. de réactif à l'acétate de benzidine; on agite; on ajoute 1 cc. d'eau oxygénée à 2 vol. (ou $\frac{40}{t}$ gouttes d'eau oxygénée à *t* vol.); on agite de nouveau; en présence des pigments du sang, il se produit une coloration bleue, qui passe au vert par addition d'acide acétique et au jaune sous l'influence d'HCl.

Pour la recherche de l'oxydase du lait (c'est-à-dire pour caractériser le lait cru), on prend 10 cc. de lait, qu'on additionne de 1/2 cc. de réactif et de 1 à 2 gouttes d'eau oxygénée à 2 vol. ; avec le lait cru, il se forme une coloration bleue, puis violacée. On observe les mêmes virages que précédemment avec les acides acétique et chlorhydrique, mais les couleurs persistent moins longtemps qu'avec le sang.

La réaction est moins sensible si l'on ajoute plus ou moins de 2 gouttes d'eau oxygénée.

On opère de façon analogue pour la recherche des autres oxydases.

Avec le réactif benzidique, on réussit très bien à montrer la présence simultanée d'oxydases directes et d'oxydases indirectes dans certains produits végétaux; c'est ainsi que, si l'on ajoute 1/2 cc. de réactif à 10 cc. d'une solution de gomme arabique à 10 ou 15 p. 100, l'oxygène atmosphérique est absorbé et il se produit une coloration bleutée du mélange ; si l'on verse alors 1 à 2 gouttes d'eau oxygénée à la surface du liquide, il se produit une coloration bleue des couches en contact avec l'eau oxygénée, et cette coloration tranche, par son intensité, sur celle du reste du liquide.

Les oxydants minéraux directs (peroxydes de manganèse, de bismuth ou de plomb, permanganates, chromates, hypobromites, hypochlorites, ferricyanures, noir animal, etc.), lorsqu'ils sont projetés, soit à l'état solide, soit à l'état de solution dans quelques cc. de réactif étendu d'environ 10 fois son volume d'eau, produisent immédiatement une coloration bleue.

Un léger excès de peroxyde de plomb modifie la teinte, qui passe au jaune, ce qui permet de différencier ce composé plombique des peroxydes de manganèse et de bismuth.

Un excès d'hypobromites ou d'hypochlorites donne un précipité coloré.

En ce qui concerne les oxydants minéraux indirects, une baguette de verre, imbibée de réactif et placée dans une atmosphère de chlore, de brome, d'iode ou de peroxyde d'azote, se colore immédiatement en bleu. Sous l'influence d'une action prolongée, la teinte brunit, et il se forme un précipité qui est com-

posé de fines aiguilles bleues avec les trois premiers gaz et qui est jaune-brun avec le peroxyde d'azote.

Si l'extrémité ainsi colorée de la baguette est trempée dans l'alcool, ce liquide devient vert ou jaune-verdâtre, avec formation d'un précipité bleu dans le cas des halogènes, jaune-brunâtre sans précipité avec le peroxyde d'azote.

L'acétate de benzidine, réactif très sensible de l'eau oxygénée. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1906). — M. Dupouy a montré (*thèse présentée à la Faculté de Bordeaux pour le diplôme de pharmacien de première classe*) qu'il suffit d'une goutte d'eau oxygénée à 2gr.35 par litre pour colorer en rouge un mélange à volumes égaux de lait cru et d'une solution de gaïacol à 1. p. 100 ; en débarrassant le lait de ses albuminoïdes et de son beurre par addition de 50 p. 100 de sulfate de magnésie, on obtient, après filtration, un sérum qui, d'après M. Dupouy, donne une coloration sensible en opérant dans les mêmes conditions, mais avec une goutte d'eau oxygénée à 20 milligr. par litre, soit avec 1 millionième de gr. de ce corps.

M. Denigès obtient une sensibilité plus considérable en remplaçant le gaïacol par l'acétate de benzidine ; au lieu d'employer le lait traité par le sulfate de magnésie, il se sert d'une solution de gomme arabique au cinquième ; en mélangeant 5cc. de solution d'eau oxygénée à 1/10 de milligr. par litre avec 1/2cc. de solution de gomme et 3 gouttes d'acétate de benzidine, on obtient une teinte bleue très marquée, surtout en regardant dans l'axe du tube ; on peut donc caractériser ainsi une dilution d'eau oxygénée au dix millionième.

Si la solution d'eau oxygénée en contient plus de 0 gr. 25 par litre (environ 0 vol. 1 de titre), elle doit, pour que la réaction se fasse dans de bonnes conditions, être diluée et ramenée à ce titre. Si donc *t* est le titre (en vol.) de l'eau oxygénée à identifier, on mettra dans un tube à essais $\frac{1}{t}$ cc. de cette eau oxygénée, $\left(10 - \frac{1}{t}\right)$ cc. d'eau, 1 cc. de solution gommeuse et 5 à 6 gouttes d'acétate de benzidine.

La présence d'une oxydase vraie dans la gomme ne trouble pas les résultats ; il est bon, toutefois, lorsqu'il s'agit de rechercher des traces d'eau oxygénée, de faire trois essais simultanés ; dans un tube, on introduit 10cc. d'eau, 1cc. de solution gommeuse et 5 gouttes d'acétate de benzidine ; dans un deuxième tube, on introduit 10cc. du produit à essayer et 5 gouttes d'acétate de benzidine ; dans le troisième tube, 10 cc. du liquide à essayer, 1 cc. de solution de gomme et 5 gouttes d'acétate de

benzidine. Il ne doit se produire aucune coloration dans le deuxième tube, mais si, en chauffant légèrement, les tubes 1 et 3 prennent une coloration bleue identique, très faible en général, on conclut à l'absence d'eau oxygénée ou tout au moins à une quantité inférieure au 1/2 millionième de gr.

S'il y a de l'eau oxygénée dans le liquide essayé, la teinte bleue est plus intense dans le troisième tube que dans le premier. On peut conclure ainsi avec certitude, attendu que l'absence de coloration dans le deuxième tube prouve que le liquide essayé ne contient pas d'oxydants directement actifs sur la benzidine.

Procédé de préparation extemporanée de l'hypobromite de soude. — M. BLAREZ (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de janvier 1907). — M. Blarez propose un moyen d'obtenir commodément et rapidement de l'hypobromite de soude sans être incommodé par les vapeurs ; on prend un flacon en verre jaune, bouché à l'émeri, d'une contenance de 60cc., portant un premier trait de jauge à 20cc. et un deuxième à 30cc., dans lequel on prépare et l'on conserve le réactif ; on verse jusqu'au premier trait de l'eau distillée, puis de la lessive des savonniers jusqu'au deuxième trait, et l'on fait le mélange. Pour ajouter le brome dans ce flacon, on se sert d'une petite pipette-pompe spéciale, jaugée à 1 cc. ; on puise avec cette pipette-pompe 2 à 3 gouttes d'eau ; on puise ensuite le brome dans le flacon qui le contient, et l'on s'arrête lorsque ce liquide atteint le trait de jauge. Le brome, étant surmonté par une couche d'eau, ne peut émettre de vapeurs et reste en suspension dans la pipette ; on transporte celle-ci dans le flacon contenant la liqueur alcaline ; on appuie sur le piston, de manière à faire tomber le brome par gouttes.

Pour le dosage de l'urée dans l'urine, M. Blarez se sert d'une liqueur d'hypobromite dans laquelle il ajoute 1 cc. de brome ; pour le dosage de l'azote des sels ammoniacaux, de l'azote total des urines, du soufre libre, etc., il en ajoute 2 cc., ce qui nécessite deux prises successives de 1 cc. de brome à l'aide de la pipette-pompe.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage rapide de l'antimoine dans les alliages d'imprimerie. — M. H. YOCKEY (*Jour. of amer. chem. Soc.*, 1906, p. 1435). — Cette méthode est une modification de celle du même auteur qui a déjà été décrite dans les *Annales de chimie analytique* en 1906, p. 435. 1gr. de l'alliage en petits copeaux est

traité par 1gr. d'iodure de potassium, en présence de 40 cc. d'HCl additionné de 40 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant une heure ; on filtre l'insoluble sur un tampon d'amiante, et on lave celui-ci cinq ou six fois avec HCl dilué et chaud ; l'insoluble et l'amiante sont transvasés dans un becher avec un peu d'eau de lavage ; on ajoute 25 cc. d'HCl concentré et quelques cristaux de chlorate de potasse ; on chauffe légèrement ; l'antimoine se dissout, et la solution, après dilution, est filtrée ; le filtratum est porté à l'ébullition, afin de chasser le chlore ; on le laisse refroidir et l'on y ajoute 1gr. d'iodure de potassium ; l'iode mis en liberté est déterminé à l'aide d'une solution d'hyposulfite de soude. Par cette méthode, l'antimoine peut être déterminé exactement dans les alliages contenant de l'étain et de l'antimoine, dans ceux formés de plomb, d'étain et d'antimoine, dans ceux renfermant du plomb et de l'antimoine, dans ceux composés d'étain, de cuivre et d'antimoine, enfin dans ceux contenant du plomb, de l'étain, du cuivre et de l'antimoine, pourvu que, dans aucun cas, la quantité de cuivre ne dépasse 7 p. 100.

H. C.

Dosage de l'antimoine et de l'arsenic dans les minerais. — M. A.-H. LOW (*Journ. of amer. chem. Society*, 1906, p. 1715). — La séparation de ces deux éléments est obtenue par précipitation de l'arsenic à l'état de sulfure en présence d'HCl concentré, le sulfure d'antimoine restant en solution. Une quantité exactement pesée du minerai (environ 1 gr.) est traitée, dans une fiole de 150 cc. ou dans une capsule, par 7 gr. de bisulfate de potassium, 0 gr.50 d'acide tartrique et 10 cc. de SO^4H^2 concentré ; on chauffe ce mélange directement sur la flamme d'un bec Bunsen, en chauffant peu au début, puis plus énergiquement, jusqu'à ce que le soufre libre soit complètement éliminé et que le carbone qui se sépare soit complètement oxydé, en laissant une masse blanche ne contenant plus que très peu de SO^4H^2 libre ; on laisse refroidir, en promenant la masse fondue sur les parois de la fiole, afin d'éviter de casser celle-ci. L'addition d'acide tartrique a pour but d'amener l'antimoine et l'arsenic au minimum d'oxydation, pour rendre facile la dissolution du premier composé et pour permettre la précipitation rapide des deux métaux à l'état de sulfures.

La masse refroidie est traitée par 50 cc. d'eau, 10 cc. d'HCl concentré et 2 gr. d'acide tartrique ; on fait bouillir pendant un instant, afin de dissoudre tout ce qui est facilement soluble, mais il ne faut pas prolonger l'ébullition, afin de ne pas volatiliser l'arsenic ; on filtre cette solution, et on lave l'insoluble ; le filtratum est dilué à environ 300 cc. avec de l'eau chaude et traité par un courant de H^2S, tandis qu'il est encore chaud.

L'arsenic et l'antimoine sont entièrement précipités au bout de

10 minutes. Le mélange des sulfures (il peut aussi exister du sulfure d'étain) est recueilli sur un filtre; on le lave, puis on le dissout dans une solution chaude de sulfure de potassium incolore; on filtre cette solution, et l'on ajoute à celle-ci 3 gr. de bisulfate de potassium et 10 cc. de SO^4H^2 ; le mélange est chauffé jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée, que le soufre libre soit éliminé et que la plus grande partie de SO^4H^2 soit chassée ; lorsque la masse est suffisamment refroidie, on la traite à chaud par 25 cc. d'eau et 10 cc. d'HCl; on refroidit cette solution; on ajoute encore 40 cc. d'HCl, et l'on fait passer dans la solution un courant de H^2S; le précipité de sulfure d'arsenic obtenu est recueilli sur un filtre et lavé avec un mélange de 2 volumes d'HCl et de un volume d'eau. L'antimoine est resté dans le filtratum, et il est précipité par l'addition d'eau et de H^2S. Le sulfure d'antimoine est recueilli sur un filtre, lavé, puis redissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et la solution est chauffée comme précédemment avec du bisulfate de potassium et SO^4H^2; la masse, fondue après refroidissement, est redissoute dans HCl étendu, et on la fait bouillir afin d'éliminer aussi complètement que possible l'acide sulfureux; on refroidit; on dilue suffisamment, et l'antimoine est déterminé par titrage avec une solution titrée de permanganate de potasse; le titre en acide oxalique de cette solution, multiplié par 0,9532, donne la quantité d'antimoine.

Le précipité de sulfure d'arsenic est dissous dans le sulfure d'ammonium chaud ; cette solution est chauffée avec du bisulfate de potassium et SO^4H^2, comme plus haut; la masse fondue est redissoute dans 50 cc. d'eau chaude. Après l'avoir fait bouillir, dans le but d'éliminer toute trace d'acide sulfureux, on rend la solution légèrement alcaline avec l'ammoniaque, et on la ramène à la température ordinaire. Elle est ensuite rendue légèrement acide avec HCl, puis on l'additionne de 4 gr. de bicarbonate de sodium ; on titre ensuite à l'aide de l'iode, en employant l'empois d'amidon comme indicateur. H. C.

Détermination du citral dans les essences de citron. — M. E. Mck. CHACE (*Journ of amer. chem. Soc.*, 1906, p. 1472). — Cette méthode est colorimétrique et basée sur la recoloration d'une solution de fuchsine dans l'acide sulfureux. Les solutions employées sont les suivantes :

1° Alcool à 95° exempt d'aldéhydes (1) ;

2° Solution de fuchsine, préparée par dissolution de 0 gr.5 de

(1) Pour préparer cet alcool, on le laisse pendant plusieurs jours en contact avec un alcali, puis on le distille ; le distillatum est chauffé pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant avec 25 gr. par litre de chlorhydrate de métaphénylène-diamine, et finalement il est distillé. Après ce traitement, il ne contient plus qu'une proportion insignifiante d'aldéhydes.

fuchsine dans 100 cc. d'eau ; on ajoute à celle-ci une quantité suffisante de solution aqueuse d'acide sulfureux pour introduire 16 gr. de SO^2, puis on dilue le mélange pour obtenir un litre de solution ;

3° Une solution titrée de citral contenant 1 gr. de citral pur dans un litre d'alcool à 50°.

On prend 2 gr. d'essence de citron, qu'on dissout dans une quantité d'alcool suffisante pour avoir un volume de 100 cc. Pour les extraits de citron, il est nécessaire de prendre une plus grande quantité de substance, 20 gr. par exemple.

Des quantités aliquotes de ces solutions (4 cc. ont été reconnus suffisants) sont placées dans des tubes ; on y ajoute 20 cc. d'alcool exempt d'aldéhyde, puis 20 cc. de solution de fuchsine et finalement une quantité suffisante d'alcool pour que le volume du mélange soit exactement de 50 cc. Les tubes de comparaison contenant le citral titré sont préparés dans les mêmes conditions. Tous les tubes, après agitation, sont placés dans un bain d'eau à 15° pendant 10 minutes, et les colorations obtenues sont comparées entre elles. Il est nécessaire de faire une seconde détermination, en employant une quantité suffisante de l'échantillon à essayer pour donner la même coloration que le type. Des résultats satisfaisants sont toujours obtenus dans le cas des extraits, mais, avec les essences, les résultats peuvent varier de 0,5 à 0,2 p. 100. Cela tient à ce que la couleur développée par les essences de citron n'est pas exactement la même que celle donnée par le citral, en raison de la présence du citronellal dans les essences.

La solution de fuchsine s'altérant très rapidement, il est nécessaire de la préparer fraîchement tous les deux ou trois jours. H. C.

Réaction caractéristique de l'acide tartrique et des tartrates. — M. A. L. SULLIVAN (*Amer. chem. Journal*, 1906, p. 419). — Lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium à une solution aqueuse d'un tartrate, on obtient un précipité de tartrate de calcium qui devient cristallin au bout de quelque temps ; ce précipité ne se forme qu'après quelques heures dans les solutions diluées. Les cristaux possèdent la forme de prismes rhombiques et peuvent être rapidement reconnus par un examen microscopique sous un faible grossissement.

La solution tartrique soumise à l'essai doit être concentrée à un petit volume. Dans le cas de jus de fruits, de vins ou de cidres, 150 cc. de ces derniers doivent être concentrés à 50 cc, mais, d'une façon générale, la solution évaporée ne doit pas contenir plus de 30 p. 100 de matières solides. Avec les sirops de fruits, qui contiennent beaucoup de matières solides en dissolution, il est nécessaire de précipiter les acides organiques à l'aide

du sous-acétate de plomb, de décomposer le précipité plombique avec H^2S et de concentrer autant que possible la solution acide. Cette solution, dont le volume doit être d'environ 50 cc., est refroidie et rendue légèrement alcaline par la potasse caustique, puis on y ajoute quelques gouttes d'une solution d'acétate de potasse à 20 p. 100 ; on acidifie avec l'acide acétique, et finalement on ajoute 10 cc. d'une solution de chlorure de calcium à 30 p. 100 ; après agitation, on laisse reposer ; au bout de douze heures, le précipité obtenu est examiné au microscope. Les cristaux de tartrate de calcium obtenus par cette méthode sont caractéristiques de l'acide tartrique, aucun autre acide organique ne donnant des cristaux semblables ; mais, s'il existait de l'acide malique, lequel ne donne aucun précipité avec le chlorure de calcium, les cristaux de tartrate posséderaient une forme différente et affecteraient la forme de cristaux plats ou d'aiguilles. La présence de l'alun ou d'un excès d'acide minéral modifie cet essai en empêchant la précipitation du tartrate de calcium. Si l'on obtient un précipité dans lequel les cristaux de tartrate ne peuvent être reconnus, ce précipité est lavé avec l'alcool, puis dissous dans une petite quantité d'AzO^3H, et la chaux est précipitée par addition de carbonate de soude. Après filtration du précipité, le filtratum est rendu ammoniacal, et, si on le chauffe avec un cristal de nitrate d'argent, on doit obtenir un miroir d'argent qui indique la présence de l'acide tartrique.

H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Essais de Jean Rey. Découverte et preuve de la pesanteur de l'air (1630), par MAURICE PETIT. Un volume grand in-8 de 191 pages (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). — Prix : 7 fr. — La grande découverte de l'augmentation du poids des métaux par calcination à l'air, et la preuve, qui en découlait, de la pesanteur de l'air sont généralement attribuées à Lavoisier et à Bayen. Leurs travaux révolutionnèrent la théorie du phlogistique alors admise par tous et furent le point de départ de tous les progrès de la chimie moderne ; c'était vers 1770.

Il est étrange de constater que cette découverte n'était nullement nouvelle ; plus d'un siècle auparavant, en 1630, un observateur sagace, Jean Rey, l'avait faite et avait établi avec une rigueur étonnante la preuve de la pesanteur de l'air. L'idée nouvelle était venue trop tôt ; elle n'avait pas trouvé les esprits préparés et les chercheurs de l'époque n'avaient pu en tirer parti ; elle n'avait rencontré que des détracteurs ou des incrédules, et il a fallu 140 ans pour que cette conception, géniale alors, bien qu'elle paraisse si simple aujourd'hui, renaisse de ses cendres et devienne le point de départ de brillantes et fécondes découvertes.

Jean Rey, médecin périgourdin, était resté inconnu, comme sa découverte était tombée dans l'oubli. M. Maurice Petit a pris à tâche de réparer l'injustice de la mémoire des hommes. Il réédite dans leur texte original les « Essais de Jean Rey ». Il est intéressant de lire, dans le langage naïf de l'époque, l'histoire de cette découverte et de constater la méthode rigoureuse d'observation, la précision et la logique du raisonnement de l'auteur.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des farines, pains, pâtisseries, pâtes alimentaires, fleurages et chapelures.

Farines.

La tromperie sur la qualité et la nature des farines s'opère généralement de trois façons différentes :

1° Par la livraison d'une farine inférieure pour une supérieure ;

2° Par la livraison d'une farine altérée ou en voie d'altération, ou par le mélange de celle-ci avec une farine de bonne qualité ;

3° Par l'addition de farines étrangères au froment (riz, seigle, maïs plus particulièrement).

Les fraudes consistant dans l'addition, aux farines, de sciure de bois, de craie, de plâtre, de chaux, de sable, etc., ne se rencontrent pas dans les farines de boulangerie, mais dans celles destinées à l'alimentation du bétail et aux usages industriels.

Dans le premier cas, qui est le moins fréquent, à cause de la facilité avec laquelle l'acheteur peut se rendre compte, *de visu*, de la qualité de la farine, ainsi que dans le deuxième, l'expert aura recours à l'analyse chimique.

Dans le troisième cas, l'analyse microscopique sera suffisante.

Humidité. — On opère sur 5 gr. de farine, qu'on place dans un vase à extrait, bouchant à l'émeri, de 60 millim. de diamètre, en verre de Bohême, et taré d'avance.

On place à l'étuve à 100°-105° pendant huit heures ; on laisse refroidir sous un exsiccateur, et l'on pèse.

Gluten. — Ce dosage comporte deux phases distinctes : la confection du pâton et l'extraction du gluten.

On pèse 33gr.33 de farine, qu'on met dans un mortier de porcelaine émaillée de 10 à 11 centim. de diamètre, avec environ 17 cc. d'eau ordinaire ; à l'aide d'une spatule en os de 21 centim. de longueur, on délaye la farine avec l'eau, de façon à en former un pâton, qui est ensuite pétri entre les mains jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène, douce, s'étirant bien et n'adhérant pas aux doigts.

Dès que ce résultat est obtenu, on porte le pâton sous le robinet d'une fontaine de verre contenant de l'eau maintenue à une température de 15° à 16°.

Sous le robinet, on dispose un tamis de soie n° 60, de 25 centim. environ de diamètre, qui repose sur une terrine de faïence émaillée.

La composition de l'eau utilisée pour ce dosage présente de l'importance ; elle ne doit pas être quelconque et doit contenir à peu près 100 milligr. de chaux totale par litre, dont huit à neuf dixièmes à l'état de bicarbonate. Pour préparer une eau convenable à ce dosage, on prend 1 décigr. de chaux vive du marbre ; on l'éteint avec quelques gouttes d'eau ; on la broye ensuite avec un peu d'eau, pour la porphyriser ; on fait passer la chaux et l'eau dans un vase gradué, et l'on complète 1 litre avec de l'eau distillée, puis on fait passer dans le liquide un léger courant d'acide carbonique jusqu'à dissolution complète.

Le pâton est malaxé sous l'eau, dont le débit doit être réglé de telle façon qu'il soit à peine possible de compter les gouttes. Cet écoulement est maintenu jusqu'à la fin de la deuxième phase du dosage, c'est-à-dire jusqu'au moment où, la presque totalité de l'amidon étant éliminée, le gluten a acquis de la cohésion et se soude facilement.

On accélère alors le débit de l'eau, de manière à former un mince filet ; on frotte le gluten entre les doigts, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule ne soit plus blanche, mais simplement louche.

Cette opération n'exige pas plus de 700cc. d'eau.

Comme il faut éviter de prolonger le lavage du gluten, pour en dissoudre le moins possible, tout en éliminant la totalité de l'amidon, il est nécessaire d'observer le temps qu'on met à l'exécution du dosage, en attendant que la pratique vienne elle-même le régler. On compte au maximum dix à onze minutes pour l'extraction du gluten et deux à trois minutes pour le lavage. Un opérateur très exercé arrive au même résultat en un temps plus court, qui n'excède pas dix à onze minutes pour toutes les phases du dosage.

Le gluten d'une bonne farine ainsi obtenu est blanc, légèrement jaunâtre, d'aspect nacré, élastique et s'étirant parfaitement.

On étale sur une plaque de nickel une trace de vaseline, et l'on y place le gluten rassemblé en boule, puis on met le tout sur le plancher inférieur d'une étuve réglée à 105°.

Là, sous l'action d'une température sensiblement plus élevée, le gluten se coagule, si bien qu'au bout de 20 à 25 minutes, il devient possible de le couper avec un scalpel, de façon à faciliter sa dessiccation. On donne, pour cela, sur la surface du gluten, cinq ou six coups de lame, en évitant de séparer complètement les tranches, et on les écarte les unes des autres par une pression entre les doigts, pour éviter leur recollement.

La plaque et le gluten qu'elle porte sont alors placés à l'étuve à 105 degrés et abandonnés à une dessiccation complète. On sèche ainsi jusqu'à poids constant.

Il faut environ 12 heures au maximum pour que toute l'eau soit évaporée.

On pèse, et le poids trouvé, multiplié par 3, donne la quantité de *gluten sec* p. 100 de farine.

Il est indispensable de bien observer la marche qui vient d'être décrite pour obtenir des chiffres exacts et comparables entre eux.

Matières grasses. — Le dosage se fait sur 5gr. de farine, pesés sur une petite main de clinquant.

On prend, d'autre part, un tube de verre de 27 centim. de lon-

gueur et de 19 millim. environ de diamètre extérieur. L'une des extrémités du tube est effilée, de façon à ne plus mesurer, à la partie extrême, que 6 millim. de diamètre. L'autre bout est évasé, afin de faciliter l'introduction de la prise d'essai.

On descend dans la pointe effilée une petite boule de coton hydrophile, qui est légèrement comprimée à l'aide d'une baguette de verre, et l'on introduit les 5 gr. de farine, qu'on tasse avec précaution, en maintenant le tube verticalement et en le laissant tomber de son propre poids, et à plusieurs reprises, d'une hauteur de 1 à 2 centim.

On place le tube sur un support ; sous la partie effilée, on met un vase à extrait de 60 millim., et, par la partie supérieure du tube, on verse de l'éther à 66° Baumé, de façon à le remplir complètement.

On laisse la farine s'imbiber, et, dès que les premières gouttes du liquide tombent dans le vase, on bouche le tube, et l'on règle le débit du liquide pour obtenir une goutte toutes les dix secondes environ.

Lorsque tout l'éther a passé sur la farine, celle-ci est épuisée ; on lave avec de l'éther la partie effilée du tube, qui retient toujours un peu de matière grasse, au-dessus du vase à extrait ; le contenu de celui ci est évaporé, puis placé pendant une heure à l'étuve à 100°.

Acidité. — On prend un flacon bouché à l'émeri, de 12 centim. de hauteur et d'une contenance de 80 cc. environ, dans lequel on introduit 5 gr. de farine ; on recouvre celle-ci de 25 cc. d'alcool à 90°-95° ; le flacon bouché, après avoir enduit légèrement le rodage de vaseline, est agité à plusieurs reprises dans le courant de la journée ; on laisse reposer pendant la nuit ; de l'alcool surnageant on prélève 10 cc., correspondant à 2 gr. de farine, et l'on en titre l'acidité au moyen d'une solution alcoolique de potasse $\frac{N}{50}$, en se servant de la teinture de curcuma comme indicateur.

La liqueur alcaline est de préférence contenue dans une burette étroite et graduée, de telle sorte que les dixièmes de cc. soient très espacés et qu'il soit possible d'évaluer le demi-dixième ; la liqueur est versée goutte à goutte dans l'alcool coloré en jaune par 4 gouttes de curcuma, jusqu'à obtention de la teinte chamois persistante. On a soin de titrer préalablement l'acidité de l'alcool, qui est retranchée du nombre de cc. trouvé.

Cendres — L'incinération de 5 gr. de farine se fait dans une capsule de platine, à une température aussi basse que possible, rouge sombre, tout au plus.

Après le départ de l'eau et la combustion de la matière organique, il se forme un champignon charbonneux très dur, qu'il faut laisser en cet état pendant environ une heure ; au bout de ce temps, ce charbon devient friable et facile à écraser avec le fil de platine, ce qu'on fait de temps en temps, jusqu'à disparition complète des points noirs.

La température peut alors être élevée sans inconvénient pendant quelques instants.

Les cendres ainsi obtenues sont blanches ou grises, selon le taux de blutage des farines.

Analyse microscopique. — Cette analyse ne doit jamais se faire sur la farine directement, mais sur la partie amylacée de la farine qui s'échappe pendant le dosage du gluten et qui est recueillie dans la terrine placée sous le tamis.

Lorsque le dosage du gluten est terminé, ou lorsque la malaxation du pâton est faite, s'il s'agit exclusivement d'une analyse microscopique, on prend la terrine ; avec la main, on met en suspension dans l'eau tout l'amidon qui s'est déposé au fond du vase et qui y adhère assez fortement ; on ajoute environ 1 cc de formol pour éviter les fermentations, et l'on verse le tout, rapidement, en rinçant la terrine, dans un verre à pied de 750 cc., puis on abandonne au repos pendant 10 à 12 heures.

Au bout de ce temps, la décantation est parfaite, la séparation de l'amidon ou des amidons s'est faite par ordre de densité. En examinant le dépôt amylacé, on constate qu'il est formé de trois couches distinctes.

La première, blanc-grisâtre, sans cohésion, comprend les globules d'amidon les plus petits et les plus légers, mélangés de débris cellulosiques de très faible grosseur.

La deuxième, d'un gris sale. glaireuse, contient les globules de grosseur moyenne et le reste des débris cellulosiques en entier.

Enfin, la troisième, très blanche, très résistante, ne renferme que les gros amidons et les gros gruaux.

On incline le verre ; on élimine l'eau surnageante, puis, doucement, on accentue l'inclinaison, de façon à décanter successivement les trois couches, qu'on examine en faisant sur chacune d'elles un certain nombre de préparations.

Pour cela, on prend, avec une baguette de verre, un peu d'amidon sur chaque couche, et l'on examine d'abord à un grossissement de 150 à 175 diamètres ; puis, s'il y a hésitation dans la détermination de tel ou tel amidon, on porte le grossissement à 350 et même à 700 diamètres.

Tous les amidons, même les plus petits, sont faciles à caractériser, avec un peu d'habitude, à 350 diamètres au maximum.

Le riz se présente toujours en grains simples, en grains composés et en gruaux ou agglomérations plus ou moins considérables de ces deux espèces de grains. Les grains simples d'amidon de riz et ceux qui constituent les grains composés sont pourvus d'un petit hile plus ou moins apparent.

Le maïs se présente en grains simples et anguleux et en gruaux très durs, se laissant difficilement désagréger ; chacun des grains simples et des granules qui constituent les gruaux est marqué d'un hile étoilé.

Les farines de riz finement blutées se retrouvent en presque totalité dans la couche médiane du dépôt ; les farines plus grossières se localisent dans les deux couches inférieures.

Les indications fournies par cette méthode doivent être confirmées ou contrôlées par l'emploi d'un autre procédé, consistant à recevoir les eaux amylacées provenant de la lixiviation du pâton de farine sur un tamis n° 240, qui livre passage à tous les grains simples d'amidon de blé et qui retient la plus grande partie des téguments et des débris cellulaires ; on lave à grande eau, en le frottant avec les doigts, le résidu qui reste sur le tamis, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit tout à fait claire ; la quantité de ce résidu permet d'apprécier le degré de blutage de la farine ; son examen microscopique permet de retrouver immédiatement la plus grande partie des gruaux de riz ou de maïs ajoutés frauduleusement ; il peut en même temps révéler la nature des

graines étrangères qui existent normalement dans les blés ou de celles qui y auraient été introduites dans un but de spéculation frauduleuse.

Le seigle se reconnaît à ses grains pourvus d'un hile étoilé, dont la proportion n'excède pas 8 à 10 p. 100, à certains globules plus volumineux et plus transparents que ceux de l'amidon du froment. L'allure du pâton pendant la malaxation, dans le cas de la présence du seigle, ainsi que l'analyse chimique, confirment l'examen microscopique.

Il est indispensable de s'exercer à l'examen des principaux amidons, qu'on a préparés soi-même au laboratoire, avec des graines pures.

Pains.

Il est toujours préférable d'analyser, quand cela est possible, les farines qui ont servi à préparer le pain, mais l'examen de celui-ci peut, dans certains cas, être rendu nécessaire. Si le travail de la panification et la cuisson modifient profondément les grains d'amidon de blé, on retrouve toujours parmi eux, surtout parmi les moyens, une certaine quantité de globules qui sont peu altérés et qui ont conservé leur forme et leurs caractères primitifs.

Beaucoup de grains d'amidon de seigle peuvent même être distingués des grains d'amidon de blé à leur dimension et à la persistance de leur hile étoilé. Si les petits grains simples de riz peuvent être difficilement distingués des petits grains d'amidon de blé, il n'en est pas de même des grains composés, dont l'apparence microscopique est à peine modifiée. Quant à l'amidon et aux gruaux de maïs, ils ont conservé, dans le pain cuit, à peu près la même apparence qu'ils avaient avant la cuisson.

Pour pratiquer l'examen microscopique du pain, il suffit, s'il est frais, d'en faire une boulette du poids de 10 gr., qu'on délaie, comme un pâton de farine, sous un mince filet d'eau; si le pain est sec, on en pèse environ 10 gr., qu'on ramollit dans l'eau et qu'on délaie en le frottant entre les doigts sur le tamis n° 240, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit bien claire; si le pain est pur, on ne doit retrouver dans le dépôt des eaux amylacées que des grains d'amidon de blé plus ou moins déformés ; si le pain a été préparé avec des farines de froment additionnées de farines de riz ou de maïs, on retrouve dans le dépôt des grains simples anguleux, hilés, d'amidon de maïs ou des grains composés d'amidon de riz qui sont tout à fait caractéristiques ; le résidu laissé sur le tamis par le pain pur ne doit contenir que des amas de gluten plus ou moins brunis par la cuisson et des débris cellulosiques provenant des téguments de blé ; dans le cas où le pain aurait été préparé avec des farines additionnées de riz ou de maïs, la plus grande partie des gruaux se retrouve sur le tamis.

Pâtisseries.

Les points qui doivent attirer plus spécialement l'attention sont :

La nature de la matière grasse employée.

Les substances colorantes.

Les antiseptiques ajoutés quelquefois aux jaunes d'œufs conservés.

(Voir les rapports spéciaux qui seront ultérieurement publiés pour la recherche de ces substances).

Pâtes alimentaires.

Elles doivent être faites avec du blé dur pur, si l'étiquette le spécifie ; on ne doit donc pas rencontrer, dans ce cas, de riz ou de maïs.

Pour rechercher les farines étrangères, on broye finement les pâtes ; on en fait un pâton avec de l'eau, et on le traite comme on fait pour la farine ; on opère la décantation des amidons, et l'on examine au microscope comme il a été dit.

Dans les pâtes aux œufs, on peut également rechercher la présence de l'acide borique et des fluorures.

Fleurages.

On s'assure, par un examen microscopique, que le produit examiné ne renferme pas d'autres éléments que ceux indiqués par le nom sous lequel il est vendu, qu'il ne contient pas de moisissures et n'est pas envahi par les acariens.

On cherche, par l'examen des cendres, s'il ne renferme pas de substances minérales ajoutées.

Chapelures.

Ces produits ne devant être constitués que par du pain pulvérisé, on y recherche les substances autres, telles que la sciure de bois, au moyen des méthodes décrites à l'analyse du pain.

Arrêté admettant le Laboratoire municipal de Paris à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles. — Par arrêté du ministre de l'Agriculture du 19 mars 1907, le Laboratoire municipal de Paris est admis à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire est celui de la préfecture de police.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'il peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE jeune, libéré du service militaire, demande place dans l'industrie, de préférence à Paris ou dans les environs. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales J. A.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Etude analytique sur la recherche et l'identification des révélateurs photographiques,

Par M. H. Cormimbœuf.

Le commerce met actuellement en vente de nombreux produits révélateurs photographiques, tous organiques, dont le nombre s'accroîtra encore ; il est déjà très difficile, pour le chimiste analyste, de se retrouver au milieu du grand nombre de ces produits, car les propriétés chimiques de quelques-uns d'entre eux sont éparses dans des revues spéciales, tandis que, pour beaucoup d'autres, qui sont brevetés et désignés sous des noms de fantaisie, on ne trouve aucune littérature chimique les concernant, ce qui rend leur identification presque impossible. J'ai cru utile de faire une étude analytique de tous ces produits, en les groupant de façon à rechercher, pour chacun d'eux, une réaction caractéristique et particulière, permettant de les reconnaître et de les identifier. Souvent les réactions données par quelques auteurs ne s'appliquent pas toujours au produit tel qu'on le trouve dans le commerce, ce qui peut donner lieu à de nombreuses erreurs ; c'est pourquoi je me suis appliqué à faire cette étude sur des produits marchands et en employant des réactifs simples à des concentrations et dans des conditions parfaitement déterminées, de façon que les essais répétés par d'autres expérimentateurs puissent donner les mêmes résultats que ceux que j'ai obtenus.

Les réactifs auxquels je me suis arrêté sont les suivants :

1° Solution de carbonate de soude à 10 p. 100 de sel sec ;

2° Acide nitrique pur à 36° Baumé ;

3° Solution de sulfate ferreux à 10 p. 100 ;

4° Solution de chlorure ferrique à 12° Baumé (obtenue par dilution du chlorure ferrique à 45° Baumé) ;

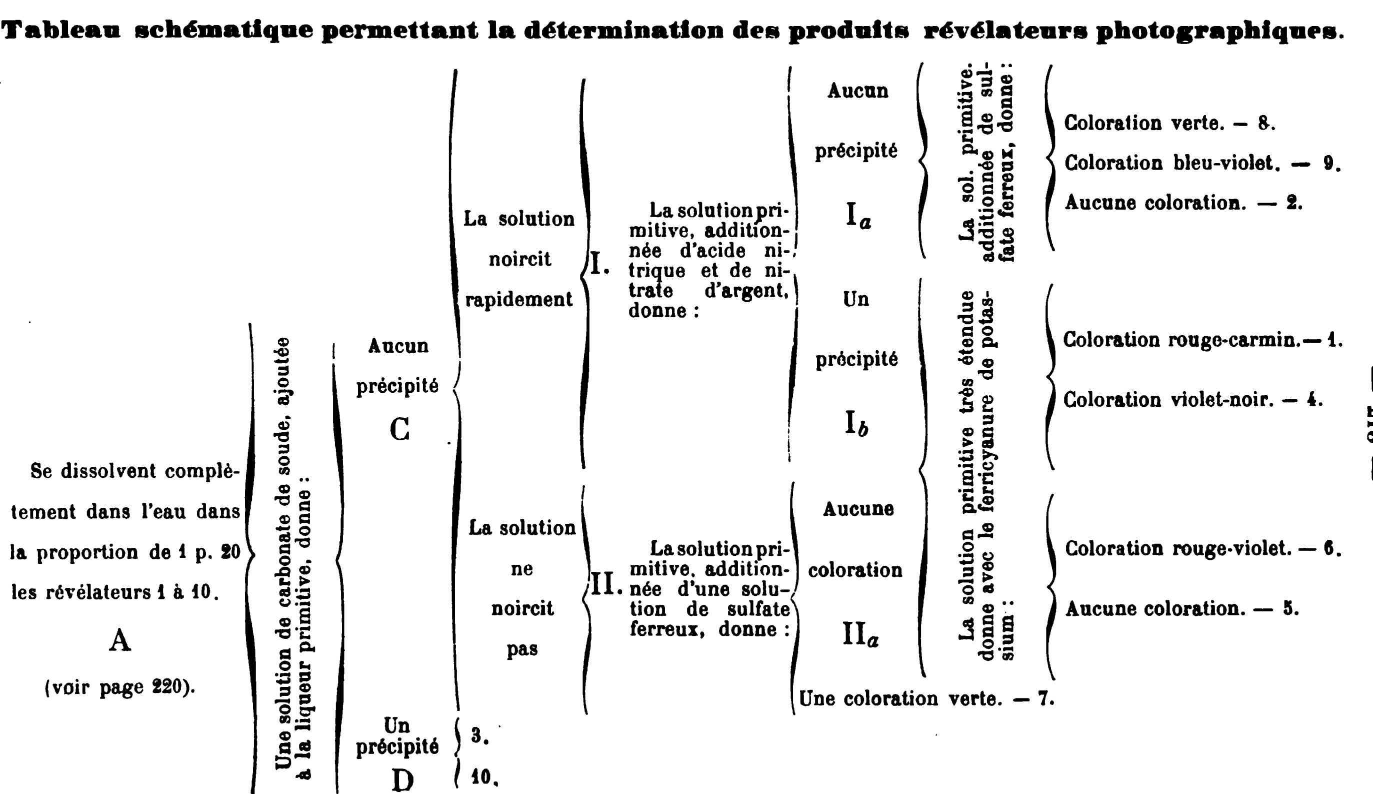
5° Solution de ferricyanure de potassium à 10 p. 100 ;

6° Solution de nitrate d'argent à 5 p. 100 ;

7° Solution de chlorure de baryum à 5 p. 100.

Si je donne ces détails, qui *a priori* semblent exagérés, c'est que j'ai remarqué que, dans quelques cas, si les réactifs sont de concentration différente ou s'ils sont employés à des doses autres que celles que j'indique, les réactions obtenues peuvent être modifiées ou être beaucoup moins caractéristiques.

Tableau schématique permettant la détermination des produits révélateurs photographiques.



- Se dissolvent complètement dans l'eau dans la proportion de 1 p. 20 les révélateurs 1 à 10.
  A (voir page 220).
  - Une solution de carbonate de soude, ajoutée à la liqueur primitive, donne :
    - Aucun précipité **C**
      - La solution noircit rapidement **I.** La solution primitive, additionnée d'acide nitrique et de nitrate d'argent, donne :
        - Aucun précipité I_a — La sol. primitive. additionnée de sulfate ferreux, donne :
          - Coloration verte. — 8.
          - Coloration bleu-violet. — 9.
          - Aucune coloration. — 2.
        - Un précipité I_b — La solution primitive très étendue donne avec le ferricyanure de potassium :
          - Coloration rouge-carmin. — 1.
          - Coloration violet-noir. — 4.
      - La solution ne noircit pas **II.** La solution primitive, additionnée d'une solution de sulfate ferreux, donne :
        - Aucune coloration II_a
          - Coloration rouge-violet. — 6.
          - Aucune coloration. — 5.
        - Une coloration verte. — 7.
    - Un précipité **D**
      - 3.
      - 10.

B — Ne se dissolvent pas complètement ou sont insolubles dans la proportion de 1 p. 20 les révélateurs de 11 à 20.

(voir page 220).

On dilue le mélange primitif de 20 cc. d'eau froide.

- Sont entièrement solubles : B_1
  - La solution limpide étant additionnée de quelques gouttes d'HCl, on obtient :
    - Aucun précipité **H**
      - A cette solution, acidulée par HCl, on ajoute du chlorure de baryum ; on obtient :
        - Aucun précipité H_1
          - La solution primitive, additionnée de 1/4 de son volume d'AzO^3H, donne :
            - Une vive réaction avec formation d'aiguilles vertes : H_2.
              - La solution aqueuse primitive donne :
                - Aucune odeur de SO^2. — 14.
                - Une odeur de SO^2. — 15.
            - Aucune réaction. — 11.
        - Un précipité. — 18.
    - Un précipité. — 16.
- Se dissolvent peu ou pas : B_2
  - On agite le mélange pour mettre en suspension la partie insoluble, puis on porte à l'ébullition.
    - Se dissolvent **K**
      - Au mélange primitif trouble on ajoute quelques gouttes de AzO^3H ; on obtient :
        - Aucune coloration violet-noir. K_2
          - 0 gr. 25 du produit sont traités par 5 cc. d'alcool à 90° ; on obtient :
            - Solution complète **L**.
              - Le mélange primitif trouble, additionné de Na^2CO^3,
                - Noircit rapidement. — 17.
                - Ne noircit pas. — 19.
            - Solution très incomplète. — 13
        - Une coloration violet-noir. — 20.
    - Ne se dissout pas. — 12.

NOTA. — Les chiffres représentent les révélateurs dont le nom est donné à la page suivante.

Je divise les révélateurs en deux grands groupes : 1° ceux qui sont complètement solubles dans la proportion de 1 gr. pour 20 cc. d'eau ; 2° ceux qui ne sont pas complètement solubles ou qui sont presque insolubles dans cette même proportion. Je fais agir le carbonate de soude sur la solution du composé à étudier ; ce réactif permet de faire une sélection et de grouper un certain nombre de corps dont les propriétés sont communes vis-à-vis de ce réactif ; finalement, sur les groupes ainsi obtenus, je fais agir, soit le sulfate ferreux, soit le ferricyanure de potassium, soit l'acide nitrique, etc., lesquels donnent une réaction permettant d'identifier chaque composé isolément.

Les réactions sont donc extrêmement simples, et, en suivant méthodiquement la marche détaillée plus loin, il n'y a aucun doute à avoir sur l'exactitude des résultats.

Marche systématique pour la recherche d'un révélateur.

On pèse 1 gr. du produit, qu'on additionne de 20 cc. d'eau distillée dans un petit bécher ; on agite et l'on attend pendant une heure :

A. — Se dissolvent complètement et avec assez de rapidité.	B. — Ne se dissolvent pas complètement ou sont peu solubles.
—	—
1. *Amidol ou diamidophénol.*	11. *Chlorhydrate de paraphénylène-diamine.*
2. *Adurol.*	12. *Glycine.*
3. *Chlorhydrate de paramidophénol.*	13. *Hydramine.*
4. *Diamidorésorcine.*	14. *Hydroquinone blanche.*
5. *Edinol.*	15. *Hydroquinone jaune.*
6. *Ortol.*	16. *Iconogène.*
7. *Pyrocatéchine.*	17. *Métoquinone.*
8. *Pyrocatéchine « Etoile ».*	18. *Métol.*
9. *Pyrogallol ou acide pyrogallique.*	19. *Paraphénylène-diamine.*
10. *Tylol.*	20. *Paramidophénol.*

Détermination des révélateurs du tableau A.

Un peu de la solution (3 à 4 cc.) sont versés dans un tube à essai ; on y ajoute le même volume d'une solution aqueuse de *carbonate de soude sec* à 10 p. 100.

Il ne se produit aucun précipité.	Il se produit un précité.
—	—
Amidol ou *diamidophénol.*	*Chlorhydrate de paramidophénol.*
Adurol.	*Tylol.*
Diamidorésorcine.	
Edinol.	
Ortol.	
Pyrocatéchine.	
Pyrocatéchine « Etoile ».	
Pyrogallol ou acide pyrogallique.	
C	D

ETUDE DU TABLEAU C.

La solution de carbonate de soude donne :

Un noircissement rapide ou une forte coloration au bout d'un quart d'heure.	Aucun noircissement ou une coloration insignifiante.
—	—
Amidol ou *diamidophénol.* *Adurol.* *Diamidorésorcine.* *Pyrocatéchine « Etoile ».* *Pyrogallol ou acide pyrogallique.*	*Edinol.* *Ortol.* *Pyrocatéchine.*
I	II

ETUDE DU TABLEAU I.

Un peu de la solution primitive est additionnée de 2 ou 3 fois son volume d'eau, puis de quelques cc. d'acide nitrique concentré, et finalement de quelques gouttes de nitrate d'argent ; on obtient :

Aucun précipité.	Un précipité blanc.
—	—
Adurol. *Pyrocatéchine « Etoile ».* *Pyrogallol ou acide pyrogallique.*	*Amidol* ou *diamidophénol.* *Diamidorésorcine.*
I_a	I_b

ETUDE DU TABLEAU I_a .

La solution primitive, additionnée de quelques gouttes d'une solution de sulfate ferreux à 10 p. 100, donne :

Une coloration verte.	Une coloration bleu-violet.	Aucune coloration.
—	—	—
Pyrocatéchine « Etoile »	*Pyrogallol ou acide pyrogallique.*	*Adurol.*

Pyrocatéchine « Etoile ». — Produit révélateur à base de pyrocatéchine, ayant tous les avantages de la pyrocatéchine, sans en avoir les inconvénients ; se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline blanche ou blanc-grisâtre.

L'acide nitrique à 36°, ajouté à la solution primitive de pyrocatéchine « Etoile », donne à froid une vive réaction, et le mélange reste rouge, même après avoir été chauffé.

Pyrogallol, appelé aussi *Acide pyrogallique*, dont la formule est $C^6H \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$, cristallisé ou sublimé, est trop connu pour qu'il y ait utilité à indiquer ici ses propriétés.

Adurol ou *Hydroquinone chlorée*, dont la formule est : $C^3H^3 \begin{cases} OH \\ OH \\ Cl \end{cases}$, se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, le plus généralement d'un blanc un peu rosé.

L'acide nitrique à 36° donne à froid, avec la solution primitive d'adurol, une vive réaction ; le mélange devient rouge, mais, par l'addition d'un excès d'acide nitrique, on obtient un liquide jaune d'or.

ETUDE DU TABLEAU I_b.

La solution primitive, additionnée de 10 fois son volume d'eau et *d'une goutte* d'une solution de ferricyanure de potassium à 10 p. 100, donne :

Une coloration fugace d'un beau rouge-carmin.	Une coloration fugace d'un violet-noir.
—	—
Amidol ou *diamidophénol*.	*Diamidorésorcine*.

Amidol ou *diamidophénol*.— C'est un chlorhydrate de diamidophénol 1. 2. 4 de formule $C^6H^3 \begin{cases} OH \\ AzH^2HCl \\ AzH^2HCl \end{cases}$, qui se présente sous l'aspect de petits cristaux en aiguilles, rougeâtres ou brunâtres.

Diamidorésorcine. — C'est un chlorhydrate de diamidorésorcine 1. 2. 3 4. de formule $C^6H^2 \begin{cases} OH \\ AzH^2HCl \\ OH \\ AzH^2HCl \end{cases}$, qui se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline, d'un brun-rougâtre.

ETUDE DU TABLEAU II.

La liqueur primitive, additionnée de sulfate ferreux en solution à 10 p. 100, donne :

Aucune coloration.	Une coloration verte.
—	—
Edinol. *Ortol*. II_a	*Pyrocatéchine* (1).

Pyrocatéchine. — Ce composé, dont la formule est $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ est l'isomère de l'hydroquinone ou l'orthodioxybenzène. Elle se présente sous l'aspect de petites lamelles blanches, brunissant avec le temps (1).

(1) La pyrocatéchine a été aussi vendue dans le commerce sous le no de *kachin*.

ETUDE DU TABLEAU II_a.

La solution primitive, additionnée de *son volume d'eau,* puis d'*une goutte* de solution de ferricyanure de potassiun à 10 p. 100, donne :

Une coloration rouge-violet.	Aucune coloration.
—	—
Ortol.	*Edinol.*

Ortol. — Ce composé est une combinaison à parties égales de monométhylorthoamidophénol et d'hydroquinone ; il se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline rougeâtre.

Edinol.— Ce composé est le chlorhydrate d'une base organique dont la constitution n'a pas été donnée.

ETUDE DU TABLEAU D.

	Chlorhydrate de paramidophénol —	*Tylol* —
La liqueur primitive, additionnée de son volume d'eau, puis d'une goutte ou deux d'acide nitrique à 36°, donne une coloration...	Violette.	Violette.
La solution de chlorure ferrique donne une coloration...... ...	Id.	Id.
La solution de ferricyanure de potassium donne une coloration........................	Brune.	Brune.
La solution de sulfate ferreux donne........................	Rien.	Rien.
L'eau oxygénée à 12 volumes donne une coloration..........	Rouge foncée, devenant brune.	Légèrement rosée.

Ces deux produits ont donc beaucoup de points de ressemblance ; tous deux sont des chlorhydrates, précipitant par conséquent abondamment par le nitrate d'argent en solution acidulée par l'acide nitrique.

Leur aspect est peu différent ; le chlorhydrate de paramidophénol se présente sous forme de gros cristaux prismatiques, striés, légèrement brunâtres, tandis que le tylol est une poudre cristalline, blanchâtre, noircissant avec le temps, surtout à l'air et à la lumière.

(*A suivre*).

Recherche microscopique des farines étrangères dans la farine de blé, particulièrement du riz et de la féverolle,

Par M. J. Bellier,
Directeur du Laboratoire municipal de Lyon.

Le procédé le plus employé pour la recherche des farines étrangères dans la farine de blé est basé sur l'emploi du microscope. Les procédés chimiques, fort peu nombreux et peu précis, ne sont que des adjuvants pouvant servir de moyens de contrôle.

Le microscope donne d'excellents résultats avec les farines dont les granules amylacés diffèrent beaucoup de ceux du blé, soit par la forme, soit par la présence d'un hile caractéristique. Cependant tous ceux qui se livrent à ce genre de recherches savent que, s'il est très facile de reconnaître le maïs en faible quantité, à cause de son amidon assez gros et polyédrique, les légumineuses, lorsque l'amidon présente une forme ovale et lorsque la majeure partie des granules possèdent le hile longitudinal, le riz et le sarrasin, lorsque ces farines existent en quantité appréciable, il n'en est plus de même lorsque ces dernières, et particulièrement le riz, ne se trouvent qu'en très faible quantité, 2 à 3 p. 100 par exemple, et lorsque l'amidon de légumineuses présente une forme suffisamment arrondie et que les grains hilés sont peu nombreux, ce qui n'est pas rare dans la fève. Le problème devient alors très ardu, et ce n'est qu'avec de grandes difficultés, et en examinant de nombreuses préparations, qu'on parvient à se faire une idée exacte de la nature de la farine.

Pour la recherche du seigle, on se base sur la dimension des grains d'amidon, qui sont un peu plus gros que ceux du blé, et surtout sur le hile crucial caractéristique de cette céréale ; mais la plus grande partie des grains d'amidon ont des dimensions identiques à ceux du blé, et, dans beaucoup de farines de seigle, les grains hilés sont très rares (2 ou 3 p. 100). L'examen microscopique des farines est donc encore une opération délicate, qui demande beaucoup d'attention et surtout de la pratique.

A une époque où les farines de blé sont si souvent falsifiées par de petites quantités de talc ou de farine de riz, tout ce qui est de nature à faciliter l'examen microscopique des farines est intéressant. C'est pourquoi je tiens à publier un procédé qui, depuis quelques mois, me donne la plus grande satisfaction pour la recherche du riz ; ce procédé facilite aussi beaucoup la recherche des légumineuses et un peu celle du seigle et du sarrasin.

Depuis fort longtemps, j'avais observé que les grains d'ami-

don de diverses plantes présentent une sensibilité variable aux réactifs qui les gonflent et les transforment en empois, différence qui provient évidemment d'un état d'agrégation différent et d'une densité différente. J'ai pensé que cette particularité pourrait être utilisée pour l'analyse des farines de blé et qu'en les soumettant à l'action ménagée de ces réactifs, il serait possible de rendre plus évidente la présence de quelques farines étrangères, de faciliter, en un mot, dans une certaine mesure, la recherche de celles-ci.

Les réactifs qui peuvent être employés dans ce but sont nombreux, et il en existe peut-être quelques-uns qui présenteraient, au moins au point de vue de la conservation, un avantage sur la potasse à laquelle je me suis adressé ; mais les résultats obtenus avec la potasse sont assez satisfaisants pour m'engager à les faire connaître.

Comme résistance à la potasse, les amidons examinés peuvent se classer comme suit par ordre décroissant : *riz* (provenances examinées : Saïgon, Tonkin, Japon, Piémont, Caroline, Inde) avec quelques différences entre eux ; *sarrasin*, pour la majeure partie des granules ; *maïs*, amidon de la partie cornée ; *avoine* ; *blé*, *orge*, exactement semblable ; *seigle*, très peu différent du blé ; enfin, l'amidon des *légumineuses* (fève, pois, lentille, haricot) est le plus sensible de tous.

L'action d'une solution aqueuse de potasse est très violente ; il faudrait l'employer en solution très étendue et, en opérant directement sur les farines, l'action serait irrégulière. J'ai profité de l'action retardatrice de la glycérine pour permettre l'emploi d'un réactif relativement concentré.

Un seul réactif est insuffisant pour tous les cas ; j'emploie les trois mélanges suivants :

N° 1	Potasse pure en cylindre, à 2 molécules d'eau.	5 gr.
	Glycérine à 30°.	15 cc.
	Eau distillée	85 cc.

Ce réactif contient 4,35 p 100 de potasse.

N° 2	Réactif n° 1.	100 cc.
	Glycérine à 30°	5 cc.
N° 3	Réactif n° 1	100 cc.
	Eau distillée	300 cc.

En outre de son influence retardatrice, la glycérine présente encore deux avantages appréciables : 1° comme elle est fixe, la petite quantité qui reste après l'évaporation de l'eau est suffisante pour qu'on puisse conserver les préparations aussi longtemps qu'on le désire ; 2° son action retardatrice étant d'autant plus

grande qu'elle est plus concentrée, elle empêche que, par concentration, la potasse n'attaque successivement les amidons de plus en plus résistants. Les proportions de glycérine doivent être exactement observées ; avec une proportion moindre, l'action serait trop vive; avec une quantité plus considérable, l'action ne serait pas suffisamment énergique.

Avec ces réactifs, les farines se comportent de la manière suivante :

Réactif n° 1 (le plus énergique).

Farine de riz. — Suivant les provenances, un nombre variable de granules amylacés se gonflent en conservant la forme polyédrique initiale; la très grande majorité des grains n'est pas modifiée et conservent leur forme et leur grosseur.

Autres farines. — Toutes les farines examinées se gonflent rapidement; les grains d'amidon prennent des dimensions de plus en plus considérables, deviennent de plus en plus transparents et finissent par disparaître complètement au bout d'une à deux heures. Au début, la forme des grains polyédriques est respectée, puis elle disparaît. Le hile des légumineuses disparaît complètement.

Réactif n° 2 (action intermédiaire).

Farines de blé, d'orge, de seigle, de légumineuses. — L'amidon se gonfle beaucoup, mais n'arrive pas à disparaître ; on en aperçoit toujours très nettement les contours.

Maïs. — L'amidon de la partie tendre se gonfle beaucoup ; celui de la partie cornée peu ou pas et conserve sa forme polyédrique.

Sarrasin. — Une partie des grains d'amidon se gonfle en conservant la forme polyédrique; la majeure partie n'est pas attaquée et conserve sa forme et sa grosseur, au moins dans les deux échantillons que nous avons examinés.

Avoine. — L'amidon d'avoine se gonfle beaucoup. La majeure partie des grains conserve la forme polyédrique, d'autres en plus petit nombre deviennent arrondis ou prennent une forme ovale, souvent pointue à l'une ou aux deux extrémités, ou bien encore la forme de pépins de raisin (deux échantillons seulement ont été examinés).

Réactif n° 3.

Légumineuses. — L'amidon des légumineuses se gonfle un peu, mais, ce qui est caractéristique, c'est que le hile des grains qui en possèdent s'accentue beaucoup et apparaît nettement sur presque tous les grains qui n'en possèdent pas ou plutôt sur lesquels il est invisible examiné en eau glycérinée. Sur une farine de fève provenant de Bourgogne, à grains d'amidon assez arrondis, et

dans laquelle à peine un granule sur 100 possédait le hile caractéristique, nous l'avons vu apparaître nettement sur presque tous les grains, après quelques minutes de contact avec le réactif.

Seigle. — L'amidon de seigle se gonfle légèrement, et, sur beaucoup de grains, apparaît assez rapidement un hile étoilé à très nombreux rayons très fins, mais cependant bien visible. Les zones concentriques sont aussi accentuées, surtout sur les gros grains.

Blé. — Le réactif exerce généralement peu d'influence sur l'amidon de blé, ou bien il détermine l'apparition tardive, sur quelques grains, d'un hile sous forme de fente. Cependant, sur les blés à amidon particulièrement tendre, les granules prennent un hile étoilé qui peut les faire confondre avec ceux de seigle.

Autres farines. — Généralement sans action.

D'après ce qui précède, on peut voir : 1° qu'il est facile de rechercher la farine de riz dans toutes les autres farines, son amidon polyédrique étant le seul qui résiste au réactif n° 1 ; 2° que la recherche du sarrazin et de l'avoine dans la farine de blé est sensiblement facilitée par le réactif n° 2, et que ce réactif permet facilement de distinguer l'un de l'autre ces deux féculents à amidon polyédrique, sensiblement de la même grosseur ; 3° que la recherche des légumineuses, dont peu de grains d'amidon posséderaient le hile caractéristique, est grandement facilitée par le réactif n° 3, et qu'enfin, ce réactif facilite dans une certaine mesure la recherche du seigle.

Aucun des trois réactifs ne présente le moindre avantage pour la recherche de l'orge.

Cette note a surtout pour but de faire connaître une bonne méthode pour la recherche du riz dans la farine de blé ; je ne parle des autres farines qu'à titre de simple indication, mes expériences n'étant pas, d'ailleurs, assez nombreuses pour me permettre d'affirmer que ces farines se comporteront toujours de même. Pour la recherche de la farine de riz, qui, avec le talc, constitue aujourd'hui la principale falsification des farines, on peut l'employer en toute confiance. Voici comment il convient de pratiquer cette recherche, pour laquelle il est important de n'omettre aucune des précautions indiquées :

Le mélange des farines n'étant jamais absolument homogène, il convient, si l'on veut opérer sur la farine elle-même, d'en triturer pendant longtemps une certaine quantité dans un mortier, de manière à obtenir un échantillon représentant bien la moyenne des farines en présence. Si l'on dose également le gluten de la farine, il est préférable de se servir de l'amidon

séparé dans cette opération ; mais il ne faut pas oublier, avant de prendre la quantité nécessaire aux préparations microscopiques (3 sont suffisantes et peuvent tenir sur la même lame porte-objet), de remettre l'amidon en suspension par une agitation vigoureuse et de faire les prélèvements avant tout repos, c'est-à-dire pendant que le liquide est encore fortement en mouvement. La quantité à prendre pour chaque préparation ne doit pas être trop considérable. Il est indispensable de laisser sécher complètement l'amidon avant d'ajouter le réactif.

Si l'on opère sur la farine elle-même, on en dépose une quantité convenable dans trois endroits de la lame de verre ; on ajoute alors sur chacune des préparations, au moyen d'un agitateur, une forte goutte du réactif n° 1 (il est très important de ne pas le ménager) ; on délaie avec l'agitateur, et l'on place les lamelles couvre-objet ; en observant immédiatement au microscope les préparations, on voit l'amidon de blé se gonfler peu à peu, devenir de plus en plus transparent, et le riz, qui n'est pas modifié, devient de plus en plus apparent ; au bout de 1 à 2 heures, l'amidon de blé a généralement totalement disparu, et l'amidon de riz subsiste seul avec ses caractères particuliers, en granules isolés ou réunis sous forme de gruaux.

Lorsqu'il fait froid, il est bon de faire tiédir les préparations pendant un certain temps vers 35°-40°. Il est quelquefois utile également de faire mouvoir la lamelle sur la lame, en appuyant légèrement, afin de désagréger les parties qui seraient compactes et qui seraient difficilement attaquées par le réactif.

Il est évident que, pour conclure à la présence du riz, les granules amylacés qui subsistent doivent avoir une forme polyédrique, car il reste parfois quelques granules amylacés de blé non attaqués. Ceux-ci étant arrondis, il ne peut y avoir aucune confusion ; au bout de 24 heures, dans une préparation bien faite, il ne reste jamais d'amidon de blé.

Les préparations peuvent se conserver aussi longtemps qu'on le désire et servir de pièce à conviction ; j'en possède qui ont plus de 3 mois d'existence et qui sont en parfait état.

On doit conserver les réactifs dans des flacons bien bouchés, à l'abri de l'acide carbonique de l'air.

Vérification des picnomètres,

Par M. D. Sidersky.

La détermination de la densité d'un liquide pauvre en extrait exige beaucoup de soins et, en particulier, l'observation rigou-

reuse de la température. Les picnomètres employés doivent être vérifiés fréquemment, en les pesant pleins d'eau distillée. Nous avons remarqué que certains picnomètres, notamment ceux à bouchon rodé à l'émeri, subissent à la longue une légère diminution de volume, par suite de l'usure du bouchon, qui descend un peu plus bas dans le col du petit flacon. Du reste, ces instruments ont rarement un volume exact en cc., et c'est plutôt leur contenance en eau et à 15° qui est indiquée.

Pour vérifier cette contenance, il suffit de remplir le picnomètre avec de l'eau ayant la température du laboratoire, afin d'éviter tout changement pendant les opérations, et de peser avec soin, en notant la température.

Dans le tableau suivant, on trouve le volume occupé, à la température de t^o, par un kilog. d'eau. Il suffit de multiplier le poids constaté par la valeur correspondant à t^o et de diviser le produit par 1.000, pour avoir le volume exact du picnomètre en cc.

Température de l'eau = t^o	Volume occupé par un kilog. d'eau à différentes températures (centimètres cubes jaugés à)				Poids d'un litre d'eau à différentes températures, pesé dans l'air avec des poids en cuivre	Correction du volume d'un litre en verre jaugé à 15°	Température de l'eau = t^o
	t^o	15°	20°	25°			
	cc.	cc.	cc.	cc.	gr.	cc.	
10	1001,36	1001,49	1001,62	1001,74	998,648	— 0,134	10
11	1001,45	1001,55	1001,68	1001,80	998,560	— 0,107	11
12	1001,56	1001,63	1001,76	1001,88	998,450	— 0,080	12
13	1001,67	1001,72	1001,85	1001,97	998,341	— 0,053	13
14	1001,80	1001,82	1001,95	1002,07	998,215	— 0,027	14
15	1001,94	1001,94	1002,06	1902,19	998,081	—	15
16	1002,09	1002,07	1002,19	1002,32	997,921	+ 0,027	16
17	1002,26	1002,21	1002,33	1002,46	997,769	+ 0,054	17
18	1002,43	1002,36	1002,48	1002,61	997,585	+ 0,081	18
19	1002,62	1002,52	1002,64	1002,77	997,395	+ 0,107	19
20	1002,82	1002,69	1002,82	1002,94	997,189	+ 0,134	20
21	1003,02	1002,87	1003,00	1003,12	996,989	+ 0,161	21
22	1003,24	1003,07	1003,19	1003,32	996,774	+ 0,188	22
23	1003,47	1003,27	1003,40	1003,52	996,550	+ 0,214	23
24	1003,71	1003,49	1003,61	1003,74	996,320	+ 0,241	24
25	1003,96	1003,71	1003,84	1003,96	996,077	+ 0,268	25
26	1004,22	1003,94	1004,07	1004,19	995,826	+ 0,295	26
27	1004,49	1004,19	1004,31	1004,44	995,566	+ 0,322	27
28	1004,77	1004,44	1004,57	1004,69	995,297	+ 0,348	28
29	1005,05	1004,70	1004,83	1004,95	995,020	+ 0,373	29
30	1005,35	1004,97	1005,10	1005,22	994,723	+ 0,402	30

Dans ce tableau, nous avons indiqué, d'un côté, le volume en cc. d'un kilog. d'eau ditstillée (d'après Less), ainsi que le poids dans l'air d'un litre d'eau (d'après Dupont). La dernière colonne indique la correction du volume par la dilatation cubique du verre, correction négligeable dans bien des cas. La dilatation de l'eau est, au contraire, très importante, et il faut éviter, autant que possible, que la température du liquide essayé puisse varier pendant la pesée. Cela n'est pas toujours facile à obtenir, sauf pour le *picnomètre de Boat*, que nous avons décrit dans notre livre *Les constantes physico-chimiques* (Gauthier-Villars, 1897) et dont le récipient est entouré d'une enveloppe dans laquelle on a fait le vide. Pour un picnomètre ordinaire, à bouchon rodé, il est pratique de le remplir avec le liquide ramené préalablement à 15°, de plonger le picnomètre dans un bain approprié, de manière à maintenir la température de 15°, et de glisser le bouchon dans le col, de manière qu'il y descende par son propre poids ; le flacon étant fermé et la température étant désormais sans influence, on retire le picnomètre ; on l'essuie et on le pèse. Avec un picnomètre à col étroit marqué d'un trait de jauge, il est nécessaire de maintenir la température de 15° jusqu'à l'affleurement au trait. Il est essentiel d'établir le volume avec le liquide à 15°.

Recherche de l'arsenic, du cuivre, du plomb et du zinc dans les vins,

Par MM. A. Hubert et F. Alba.

La recherche des métaux toxiques est, la plupart du temps, traitée d'une façon rudimentaire dans les ouvrages qui s'occupent de l'analyse des vins ; ceux-ci se contentent de renvoyer aux manuels de toxicologie.

Quant à ces derniers, les procédés qu'ils enseignent sont, la plupart du temps, d'une complication inutile lorsqu'il s'agit de vins.

Nous avons donc cru intéressant de signaler la méthode systématique que nous avons combinée pour notre usage personnel et qui permet d'exécuter cette recherche en un minimum de temps.

Arsenic. — On introduit, dans un ballon de Kjeldahl de 200 cc.. 20 à 50 cc. de SO^4H^2 chimiquement pur, suivant qu'on emploie 200 à 1.000 cc. de vin.

D'autre part, on additionne le vin dans lequel on veut chercher

l'arsenic de 20 p. 100 (en volume) d'AzO^3H chimiquement pur (1).

On chauffe SO^4H^2 à l'ébullition, en tenant le ballon incliné; lorsque l'ébullition est franche, on fait couler le vin acidifié, goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, en maintenant constamment l'ébullition (fig. 1).

La destruction de la matière organique marche ainsi très rapidement et parallèlement avec la concentration du vin. Il faut quarante minutes au plus pour évaporer et oxyder 250 cc. de vin et 2 à 3 heures lorsqu'on opère sur 1 litre.

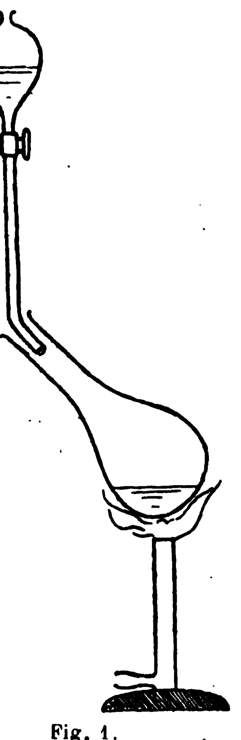


Fig. 1.

En procédant ainsi, il ne se produit aucune mousse, et, une fois l'opération en train, elle ne demande plus aucune surveillance, même lorsqu'on opère sur des vins riches en sucre.

Lorsque tout le vin a passé dans le ballon, qui doit contenir un volume de liquide toujours sensiblement le même qu'au début (plutôt moins que plus), on ajoute quelques gouttes d'AzO^3H, afin d'achever l'oxydation, et, après avoir redressé le ballon, on chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches de SO^4H^2; l'ébullition est encore continuée pendant quelques instants, afin d'être bien certain de la disparition *complète* des dernières traces d'AzO^3H qui peuvent encore rester dans le col du ballon (2) et de réduire le plus possible le volume de l'acide. En diminuant un peu la flamme ou en achevant l'évaporation au bain de sable, on arrive à n'avoir plus que 5 à 10 cc. de liquide.

On laisse refroidir, puis on ajoute un peu d'eau froide (même volume).

On recherche l'arsenic dans la solution au moyen de l'appareil de Marsh (fig. 2).

Le bouchon de la fiole doit être *en liège* ; il est traversé par

(1) Lorsque les vins renferment du sucre, il convient d'élever jusqu'à 40 p. 100 la dose d'AzO^3H.

(2) Il est absolument indispensable que la solution ne renferme plus trace de composés nitriques ou nitreux.

deux tubes : l'un à entonnoir, l'autre le tube abducteur. Ce dernier est relié à un autre plus gros, bourré d'ouate destinée à retenir les gouttelettes liquides qui pourraient être entraînées. Enfin, le gros tube est terminé lui-même par un autre tube plus étroit, à extrémité effilée. Le tube abducteur porte une boule destinée à retenir la plus grosse partie du liquide et à éviter que l'ouate soit trop rapidement mouillée.

L'appareil étant ainsi disposé, on verse par l'entonnoir SO^4H^2

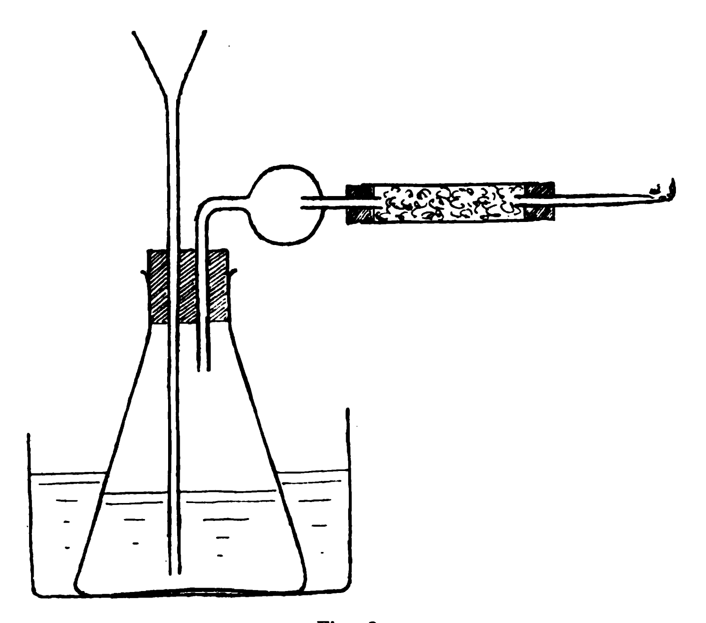


Fig. 2.

au 1/10 contenant une trace de sulfate d'or ou de tétrachlorure de platine, qui facilite beaucoup l'attaque du zinc, toujours fort lente lorsqu'il est pur.

Lorsque l'air contenu dans l'appareil est chassé, on allume l'hydrogène à l'extrémité du petit tube de dégagement, et l'on écrase la flamme sur une capsule de porcelaine vernie et froide, qu'on déplace très lentement.

La flamme doit avoir de 10 à 15 millim. de longueur ; si elle est trop petite, l'oxygène de l'air l'entourant de toutes parts transformerait l'hydrogène arsénié en acide arsénieux, sans dépôt d'arsenic métallique.

Si les réactifs ne renferment pas d'arsenic, ce qu'on constate à l'absence de taches sur la porcelaine blanche, on introduit par

petites portions dans le tube à entonnoir la solution sulfurique du vin, en continuant à écraser la flamme avec la capsule et en ayant soin de n'appuyer que quelques secondes à la même place ; il faut, en effet, conserver la porcelaine froide, si l'on veut que la tache d'arsenic se forme.

Il est bon, avant d'entreprendre l'essai sur le vin soumis à l'analyse, de l'exécuter sur un vin dont on connaît l'origine et qu'on a traité de la même façon avec SO^4H^2 et AzO^3H. Si cet effet est négatif et que le second soit positif, on peut se prononcer sans crainte.

Pour contrôler la nature des taches, on les dissout dans un peu d'AzO^3H fumant, qu'on dépose avec une baguette de verre ; on fait tomber la solution dans une petite capsule de porcelaine, en s'aidant de la pissette à eau distillée ; on évapore à siccité au bain de sable : on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on évapore de nouveau à siccité ; *après refroidissement*, on touche le résidu au moyen d'un agitateur plongé au préalable dans une solution *absolument neutre* d'azotate d'argent. Si les taches sont dues à l'arsenic, le résidu prend, au point où la baguette l'a touché, une coloration rouge brique disparaissant par addition d'un acide ou d'un alcali.

On reconnaît facilement et nettement ainsi 0gr.0001 d'arsenic.

Cuivre et plomb. — On attaque 250 à 500 cc. de vin, ainsi que cela a été indiqué pour l'arsenic. Si la présence de ce dernier corps doit être décelée, on ne fait qu'une seule attaque, et l'on partage en deux portions le résidu sulfurique dilué de son volume d'eau, pour rechercher dans la première l'arsenic, dans la deuxième les trois métaux (*cuivre*, *plomb et zinc*).

Cette deuxième portion, ou la totalité du liquide si l'on ne recherche pas l'arsenic, est versée dans une capsule de platine d'une capacité de 25 à 30 cc. avec le dépôt qui s'est formé dans le fond du ballon, ou tout au moins la partie de ce dépôt qu'on arrive à entraîner avec les quelques cc. d'eau employés pour le lavage du ballon ; on évapore le contenu de la capsule d'abord au bain-marie ou à l'étuve à 120°, puis on la termine sur la flamme d'un bec Bunsen ; lorsque la majeure partie de SO^4H^2 est partie, c'est-à-dire lorsqu'on n'a plus qu'un cc. de liquide environ (1), on laisse refroidir ; on alcalinise légèrement avec l'ammoniaque diluée ; enfin, on ajoute 1 cc. d'AzO^3H et de l'eau

(1) Ce résultat s'obtient facilement sans projection si l'on chauffe avec précaution sur une très petite flamme.

distillée, de façon à remplir presque complètement la capsule, puis on électrolyse dans l'appareil ci-dessous (fig. 3).

La source d'électricité est un petit accumulateur P. Sur un des fils qui amènent le courant sont branchés un ampèremètre et un rhéostat (1) ; enfin, l'appareil à électrolyse est composé d'un pied à tige de verre portant un anneau métallique sur lequel on pose la capsule de platine et une pince également métallique maintenant un fil de platine de 0 millim.5 d'épaisseur, dont l'extrémité est roulée en spirale. Pince et anneau portent chacun une borne à laquelle viennent se relier les deux fils, le positif à la

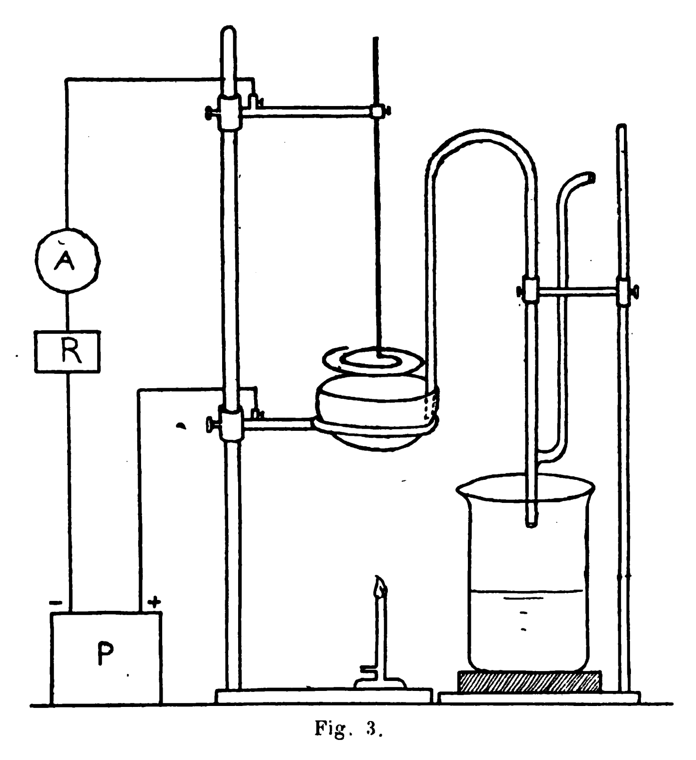


Fig. 3.

capsule et le négatif au fil de platine. Au-dessous de la capsule, on place un bec microchimique à une certaine distance du fond, car la température du liquide doit être de 60 à 70° *environ.* Il est inutile de la déterminer avec un thermomètre ; il suffit de toucher de temps à autre la capsule avec la main, afin de se rendre compte si elle est un peu plus que tiède.

(1) Le rhéostat peut être un simple fil de maillechort enroulé autour d'une planchette.

On fait alors passer le courant, soit environ 2 volts, pendant deux heures, en ayant soin de réduire l'intensité au moyen du rhéostat entre 1 et 1 amp. 5 ; au bout de ce temps, on enlève le liquide au moyen d'un petit siphon à branche fait avec un tube de verre *très étroit*. Le siphon est maintenu en place par une pince ; on bouche son orifice inférieur avec le doigt, et l'on aspire par la branche ; une fois le siphon amorcé, on laisse le liquide s'écouler dans un vase de verre de 200 cc.

Pendant ce temps, on surveille la capsule et, lorsque le liquide arrive à hauteur de la spirale de platine, mais non au-dessous, on ajoute rapidement de l'eau distillée,

On répète siphonnage et addition d'eau quatre à cinq fois, de façon à retirer 80 à 100 cc. de liquide, puis on enlève le bécher et on le remplace par un autre. Le liquide obtenu au premier siphonnage, que nous appellerons *a*, sert à effectuer la recherche du zinc.

Pour éviter la redissolution des métaux cuivre et plomb déposés, il faut que le courant passe pendant toute la durée du lavage et que l'eau soit ajoutée avant que la spirale de platine ressorte du liquide. Lorsque le contenu de la capsule est neutre, on enlève la spirale de platine, qui a la couleur rouge du cuivre, même avec 0 milligr.05 de ce métal. Cette coloration suffit pour caractériser le cuivre, mais on peut en contrôler la présence, si on le désire, en le dissolvant dans quelques gouttes d'AzO^3H contenues dans une petite capsule de porcelaine et dans lesquelles on promène tour à tour toutes les parties de la spirale ; on alcalinise avec quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on réacidifie avec un peu d'acide acétique. Il faut s'arranger de manière à avoir le moins de liquide possible, 1 à 2 cc. au plus, car il est évident que la réaction est d'autant plus sensible que la solution est moins diluée.

On ajoute alors une goutte d'une solution *très étendue* de ferrocyanure de potassium, qui donne avec le cuivre une coloration rouge.

Si le cuivre s'est porté sur la spirale de platine, le plomb s'est déposé dans la capsule sous forme de peroxyde. Il suffit d'y ajouter une goutte du réactif au tétraméthyldiamidodiphénylméthane, qui, de légèrement violacé, prend une teinte bleue intense, avec moins de 0 milligr.01 de plomb, par suite de formation d'hydrol.

Préparation du réactif. — Dissoudre 0 gr.5 de tétraméthyldiamidodiphénylméthane dans 100 cc. d'eau additionnée de 10 cc. d'acide acétique pur. On conserve le réactif dans un flacon

bouché et à l'abri de la lumière. Le liquide ne doit pas être teinté en bleu, ni fournir cette coloration par ébullition.

Lorsqu'on a des traces de plomb, il faut éviter un excès de réactif, qui masquerait la coloration bleue. Une goutte minime, qu'on additionne de deux à trois gouttes d'eau et qu'on promène sur le fond et les parois de la capsule, permet de distinguer la couleur bleue, même dans un vin additionné de 50 gr. par hectolitre de SO^4H^2 ordinaire et en n'opérant que sur 250 cc. de vin.

On voit, par cet exemple, la sensibilité de la réaction, SO^4H^2 que livre actuellement l'industrie ne contenant qu'une quantité insignifiante de plomb.

Cette méthode a été décrite très en détail et peut, de ce fait, paraître un peu compliquée; mais il n'en est rien, car elle permet de faire, en moins de 4 heures, la recherche de l'arsenic, du cuivre et du plomb, y compris l'attaque du vin.

Les détails ont été donnés simplement afin de faciliter les manipulations et de ne rien laisser d'indéterminé.

Zinc. — Si l'on recherche le zinc seul, on attaque de 100 à 500 cc. de vin, comme cela a été indiqué à propos de l'arsenic, du cuivre et du plomb, ou bien, si l'on a eu déjà à déceler la présence du plomb ou du cuivre, on se sert du premier liquide décanté, que nous avons appelé *a*.

L'une ou l'autre solution est alcalinisée fortement par l'ammoniaque et additionnée de 25 cc. d'une solution de chlorure d'ammonium, enfin filtrée sur un petit filtre plissé ; on lave une seule fois le filtre et le ballon ou le bécher dans lequel s'est faite la réaction, puis on ajoute au filtratum du sulfure d'ammonium ; on laisse déposer pendant 24 heures ; on passe sur un petit filtre sans pli, dans lequel on fait tomber tout le précipité de sulfure ; on lave abondamment le bécher et le filtre ; enfin, on arrose le filtre même avec une solution d'HCl à 1 p. 100, qui dissout le sulfure de zinc, mais non ceux de cuivre et de plomb ; la solution, qu'on a reçue dans une petite capsule de porcelaine, est concentrée au bain-marie jusqu'à un volume de 10 cc. environ, afin de chasser H^2S, puis on la fait passer dans un tube à essais ; après refroidissement, on ajoute avec précaution de l'ammoniaque *diluée*, qu'on fait couler le long des parois du tube incliné, de façon à ne pas mélanger les deux liquides ; à la zone de séparation, il se forme, en cas de présence du zinc, un précipité blanc qui se redissout dans un excès d'ammoniaque et dont la solution précipite en blanc par addition de quelques gouttes de sulfure d'ammonium.

On peut reconnaître ainsi moins d'un milligr. de zinc ; cependant, lorsqu'il y en a si peu, l'ammoniaque ne donne pas de précipité, car celui-ci se redissout instantanément ; mais le précipité blanc de sulfure de zinc est assez caractéristique pour suffire à lui seul, surtout si l'on a soin de le laisser se déposer pendant quelques instants au fond du tube à essais.

Application à l'analyse microchimique de quelques réactions des bases alcalino-terreuses sur les métaux lourds dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque. Sels calciques mixtes,

Par M. M. Emm. Pozzi-Escot.

Les oxydes des métaux lourds sont aptes à donner, avec les bases alcalino-terreuses, des combinaisons mixtes, constituées généralement par deux atomes de métal lourd pour un atome du métal alcalino-terreux ; à ce type appartient le zincate de calcium, proposé récemment par MM. Bertrand et Javillier pour le dosage du zinc. Ces combinaisons m'ont paru intéressantes pour l'analyse microchimique.

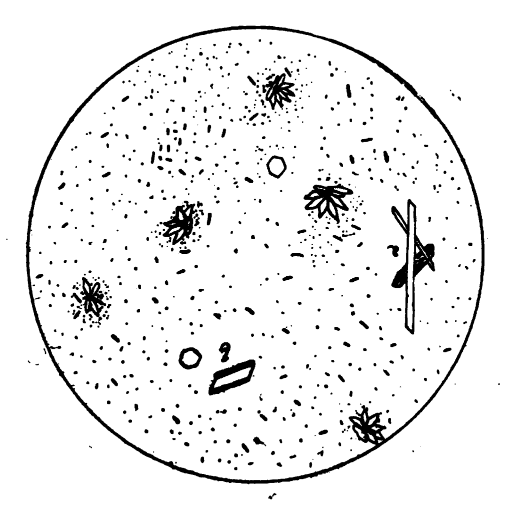


Fig. 1. — Zincate de calcium ; *a*, cristaux de sulfate de calcium accidentels ; *b*, cristaux de carbonate de calcium accidentels.

Suivant MM. Bertrand et Javillier, le zincate de calcium est cristallisé en lamelles hexagonales, et il semblait très propre à la caractérisation microchimique du zinc. L'expérience montre malheureusement que le zinc n'est pas le seul élément précipi-

table dans ces conditions sous forme cristalline, ce qui prouve que le procédé de dosage du zinc de MM. Bertrand et Javillier n'est applicable qu'en l'absence des métaux dont les hydrates sont solubles dans l'ammoniaque ; de ce nombre font partie le cadmium, le nickel, le cobalt et le cuivre, qui donnent aussi des combinaisons cristallisées et insolubles avec les hydrates alcalino-terreux.

Pour appliquer la formation de ces combinaisons aux recherches microchimiques, on peut opérer de la manière suivante : la liqueur est concentrée de manière à donner une solution de 50 cc.

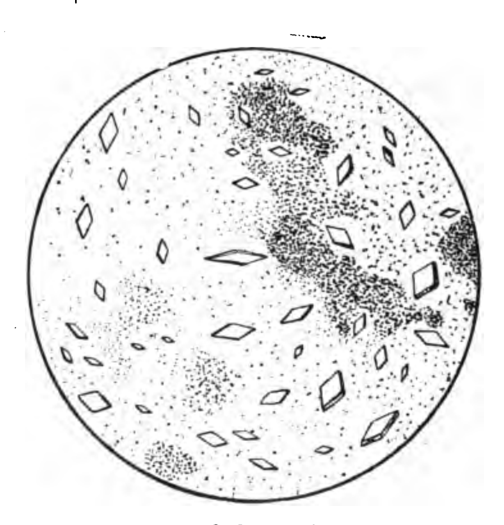


Fig. 2. — Cadmiate de calcium.

renfermant environ 1 milligr. au plus de substance saline ; elle est additionnée de 1 à 2 cc. d'ammoniaque pure et de 15 à 20 cc. d'eau de chaux préparée à froid avec la chaux pure (provenant de la calcination du nitrate de calcium pur) ; sans s'inquiéter du précipité qui peut prendre naissance à froid, soit par l'eau de chaux, soit par l'ammoniaque, on filtre, et l'on chauffe le liquide filtré à l'ébullition ; on en prélève immédiatement une goutte, qu'on porte sur une lamelle porte-objet ; souvent, par refroidissement et absorption de l'acide carbonique de l'air, la goutte se voile et se trouble ; on attend pendant une ou deux minutes ; on passe alors un fil de platine dans la goutte, de façon à déchirer le voile irisé, et l'on examine au microscope avec un grossissement de 240 à 300 diamètres.

Dans ces conditions, on observe :

Zinc. — Très petits cristaux, groupés en étoiles ou en rosaces, ayant plus ou moins la forme de losanges, quelquefois lenticulaires, paraissant appartenir à des rhombes ; le champ renferme, en outre, beaucoup de petits cristaux bacillaires, difficiles à reconnaître au milieu du fin précipité amorphe de carbonate calcique (fig. 1).

Cadmium. — Le cadmium donne une réaction beaucoup plus nette que le zinc ; les cristaux de cadmiate calcique hydraté (fig. 2) sont isolés, assez volumineux, ressemblant un peu au carbonate double d'uranyle et de thallium. Ce sont des rhombes incolores, aplatis et aigus, d'une grande netteté.

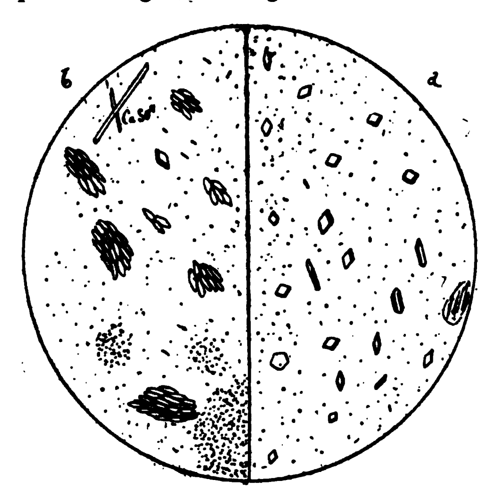


Fig. 3. – *a*, Nickelate de calcium ; *b*, Cuprate de calcium.

Cobalt. — Le cobalt donne de petits cristaux losangiques bacillaires, extrêmement fins ; la réaction n'est pas très nette.

Cuivre. — Le cuivre donne de petits cristaux, formés de très petits prismes obliques bacillaires, groupés en amas confus qui flottent dans le liquide comme des trémies de sel marin (fig. 3 *b*).

Nickel. — Le nickel donne une réaction en tous points semblable au cuivre, mais les cristaux sont beaucoup plus volumineux et plus nets (fig. 3 *a*).

Remarque. — Dans ces préparations, le champ est souvent brouillé par la précipitation du carbonate de calcium et par la formation d'un voile irisé ; enfin, il faut bien prendre garde de ne pas utiliser de combinaisons susceptibles de précipiter le calcium à l'état cristallin.

Escuela nacional di agricultura y veterinaria,
(Laboratorio de quimica), Lima.

Influence de la congélation des vins, suivie de leur dégel, sur leur composition,

Par M. E. Rousseaux,
Directeur de la station agronomique de l'Yonne.

Nous avons été amené à examiner cette question à l'occasion de l'expertise d'un échantillon de vin rouge qui avait donné lieu à une poursuite correctionnelle pour mouillage.

La composition générale du vin incriminé, et surtout la faiblesse de l'alcool (4°9), de l'extrait sec (12 gr. 50), et de la somme alcool-acide (9.50) nous permettaient d'affirmer le mouillage.

A l'audience, l'inculpé prétexta que le vin avait été partiellement gelé, mais qu'il s'était ensuite *complètement dégelé*. Son avocat, d'autre part, avait donné connaissance au Tribunal d'un rapport d'après lequel, à la suite d'une congélation suivie de dégel, les vins ont une composition chimique analogue à celle des vins mouillés.

Quoiqu'elles ne reposassent sur aucun chiffre, les assertions si catégoriques de la défense, appuyées par le rapport mis sous les yeux du Tribunal, n'en jetèrent pas moins dans l'esprit des juges un doute qui, devant profiter au prévenu, eut entraîné un acquittement, si un troisième échantillon de ce vin n'avait pas été à la disposition du Parquet pour une troisième analyse. Le troisième expert confirma les analyses et conclusions des deux précédents laboratoires et n'admit pas non plus que le mouillage si manifeste de ce vin put être attribué à l'action du froid que celui-ci avait subi.

On sait que la congélation est parfois employée pour améliorer et pour conserver les vins, et cela depuis des temps fort reculés ; mais, lorsqu'on n'a pas en vue la concentration qui en résulte, les viticulteurs savent que, si l'action d'une basse température (n'allant cependant pas jusqu'à zéro) exerce une action favorable sur la clarification, la qualité et la conservation du vin, il faut éviter la congélation, car, après fusion complète des glaçons, le vin reste souvent un peu louche et a perdu de ses qualités gustatives, par suite de la précipitation de certains éléments qui ne se redissolvent pas entièrement ; on cherche donc à se garantir contre la congélation ; on peut cependant *accidentellement* l'observer, par exemple dans le cas de vins en cours de route pendant de très grands froids, ou lorsque des futailles ont été abandonnées dans les cours durant un hiver très rigoureux.

Dans ces circonstances exceptionnelles, lorsqu'après avoir été partiellement gelé, un vin s'est ensuite intégralement dégelé, sans

qu'on ait préalablement soutiré une partie du liquide, les variations de composition constatées sont-elles de nature à rendre celle-ci analogue à celle d'un vin mouillé?

Nous n'avons trouvé nulle part de documents se rapportant à cette question, et elle nous a paru suffisamment intéressante pour nous engager à faire des essais dont nous allons indiquer les résultats.

Dans le courant de ces deux derniers hivers, des vins furent répartis chacun en deux échantillons : A, A'; B, B'; C, C'...

Les échantillons de chaque série A, B, C... furent laissés à la cave. Les vins correspondants à congeler A', B', C'... furent mis pendant plusieurs jours dans un mélange rendu homogène de parties égales de neige et de sel, abaissant la température à près de vingt degrés au-dessous de zéro.

En peu d'instants, les vins s'étaient pris en un bloc de glace. Six jours après, ils ont été retirés et mis à dégeler lentement dans une salle à quelques degrés au-dessus de zéro.

Les vins furent soumis à l'analyse, en même temps que ceux placés à la cave.

Dans d'autres essais, nous avons varié les conditions de l'expérimentation, et nous avons simplement exposé au dehors, dans des flacons de trois litres, des échantillons de vins à une époque de grand froid; ils y restèrent pendant quelques jours; après avoir subi une température de 10 degrés au-dessous de zéro, ils ont été dégelés; après qu'ils furent redevenus homogènes et qu'ils eurent bien déposé, ils furent filtrés, puis analysés comparativement avec les échantillons correspondants, qui avaient été maintenus à la cave dans des flacons semblables.

Des résultats obtenus ressortent les observations suivantes :

Dans les cas exceptionnels où le rapport $\frac{\textit{alcool}}{\textit{extrait}}$ est voisin de 4.5 pour les vins rouges et de 6.5 pour les vins blancs, et la somme alcool-acide de 12.5, et *a fortiori* s'il s'agit de vins manifestement sucrés ou mouillés, et dans les cas où ils dépassent les limites qui viennent d'être indiquées, l'anomalie ou la fraude se trouve légèrement accentuée après congélation.

Nous avons constaté que les vins gelés diffèrent des vins témoins de la façon suivante :

Alcool.	Aucune différence.		
Extrait sec	1gr.31	en moins dans	le vin gelé.
Acidité	0gr.29	id.	id.
Bitartrate de potasse .	1.06	id.	id.
Somme alcool-acide . .	0.29	id.	id.
Rapport $\frac{\textit{alcool}}{\textit{extrait}}$ . . .	0.35	en plus.	id.
. . .	0.35	en plus.	id.

Comparativement aux vins témoins, seul le bitartrate de potasse est notablement diminué, et les vins gelés se caractérisent par leur faible teneur en tartre proportionnellement à l'extrait. Mais les autres éléments sont, par contre, peu modifiés, si on les compare à leur teneur respective dans les témoins.

Pour conclure, nous n'avons pas à envisager des vins réellement sucrés ou mouillés ou des vins de composition exceptionnellement anormale. Nous n'avons en vue que les vins naturels et normaux, dans lesquels, comme l'a montré M. Armand Gautier et comme il résulte d'innombrables analyses se rapportant aux régions et aux années les plus diverses, la somme alcool-acide est notablement supérieure à 12.5 et le rapport $\frac{alcool}{extrait}$ sensiblement inférieur à 4.5 pour les vins rouges et à 6.5 pour les vins blancs.

Pour les vins naturels et de composition normale, nous ne sommes donc pas d'avis, d'après nos essais, qu'on puisse soutenir que les vins ayant subi la congélation, puis s'étant intégralement dégelés, sont tellement modifiés dans leur composition chimique qu'ils peuvent être à tort incriminés comme mouillés. Une telle assertion n'est pas conforme à la vérité, et nous ne saurions y souscrire.

Les dérivés tartriques du vin,

Par M. P. Carles, de Bordeaux (1).

L'Italie est, au point de vue de la culture de la vigne, un des premiers pays du monde (2). Aussi est-il opportun de profiter du Congrès de Rome pour attirer l'attention de toutes les personnes qui font de la chimie pratique sur les dérivés tartriques du raisin et du vin.

Ici comme ailleurs, ces déchets viticoles ont été pendant bien longtemps négligés ; mais ici aussi, et pour les mêmes causes qu'ailleurs, les viticulteurs et leur entourage apprennent tous les jours que ces matières ont une valeur appréciable qui mérite de ne pas les gaspiller et d'en tirer parti.

Comme cette valeur est des plus variables, il est indispensable, pour en retirer le plus grand avantage, de les bien connaître,

(1) Communication faite au Congrès de chimie de Rome de 1906.

(2) La production annuelle du vin italien est de 35 à 40 millions d'hectolitres, c'est-à-dire qu'elle est presque égale à celle de la France et beaucoup supérieure à celle de l'Espagne et à celle des autres nations viticoles (*Bulletin de la Chambre de commerce française de Milan*, mai 1905, p. 463).

d'être le plus près possible de leur centre de production et enfin d'avoir quelques loisirs à leur consacrer. A ces trois points de vue, les pharmaciens des petites villes d'Italie, comme de tous les autres pays viticoles, nous paraissent plus désignés que d'autres chimistes praticiens pour diriger leur exploitation.

Cette question vise deux ordres de matières premières : les marcs de vendange ou résidus directs du raisin, d'une part ; les déchets du vin lui-même, d'autre part. Ceux-ci sont les lies et les tartres.

La récolte et même le raffinage de ces derniers pourront sans doute être faits sans les pharmaciens ; mais, pour le traitement des marcs, ce sera plus difficile.

Il est néanmoins exact que ce traitement a déjà lieu un peu partout, grâce aux procédés que nous avons indiqués ou vulgarisés dans notre Traité spécial (1) ; mais on ne met guère en œuvre encore, pour cela, que les moyens physiques. Or, il faut bien qu'on le sache, ces moyens n'enlèvent jamais qu'une partie du bitartrate de potasse, et ils laissent perdre tout le tartrate de chaux, qui a parfois autant de valeur que l'autre, tandis qu'avec les procédés chimiques, on peut, au contraire, récolter l'intégralité des combinaisons tartriques naturelles, et même faire mieux.

Voilà un des points sur lesquels peut s'exercer le mieux la sagacité chimique des pharmaciens ; mais leur intervention naturelle est encore plus étendue : lorsque les dérivés tartriques des marcs ou du vin, quoique encore bruts, ont revêtu la forme marchande, il est d'usage d'établir leur valeur commerciale par l'analyse. Voilà donc encore une occasion d'occuper les loisirs de nos chimistes ruraux. Ces essais sont de deux sortes : l'un est empirique, les autres sont scientifiques.

Le procédé empirique, quoique encore le plus usité partout, perd tous les jours de l'autorité à l'avantage des seconds. Ceux-ci eux-mêmes varient selon la destination industrielle de la matière première ou de sa nature chimique. Voilà pourquoi, parmi ces derniers procédés, les uns ne visent que le bitartrate de potasse, tandis que les autres dosent l'acide tartrique total, quelle que soit la nature de ses combinaisons dans le mélange.

Il est vrai que la plupart de ces essais réclament un entraînement spécial ; mais la nature du travail des pharmaciens leur permet de s'entraîner eux-mêmes et sans la direction d'autrui.

(1) *Les dérivés tartriques du vin*, 3e édition, par le Dr P. Carles (Ouvrage couronné par l'Académie des sciences de Paris. Prix Montyon (arts insalubres). — Editeurs Feret et fils, cours de l'Intendance, à Bordeaux, et Mulo, libraire, rue Hautefeuille, à Paris).

Ils n'ont, pour cela, qu'à se procurer des matières pures, à faire personnellement ou à se faire faire par d'autres des mélanges à doses connues avec des matières inertes et à voir ensuite s'ils retrouvent intégralement les parties utiles entrant dans ces mélanges.

Il y a aussi en Italie, comme ailleurs encore, à pratiquer, au point de vue des transactions commerciales, l'analyse des matières tartriques raffinées ; cet essai a pris de l'importance depuis que les pays de grande consommation, tels que ceux de langue anglaise, sont devenus sévères relativement à la présence, dans les raffinés, de traces de cuivre, de plomb et d'arsenic.

Lorsque nos chimistes ruraux seront familiarisés avec ces matières, ils démontreront également aux viticulteurs qu'on peut utiliser les déchets vinaires dépouillés de leur tartre, soit comme engrais viticole direct, soit pour former d'excellents composts. Ils leur démontreront aussi que, dans les contrées où l'on distille le vin, la vigne n'aurait presque jamais besoin d'engrais, si, après avoir pris l'alcool et l'acide tartrique, on lui rendait tout le reste.

Ces diverses considérations font pressentir que, si le pharmacien de campagne appliquait ses connaissances de chimie pratique aux produits viticoles et vinicoles, ce serait au grand bénéfice de l'intérêt général et même de son intérêt particulier moral et matériel.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique du zinc. — M. MULLER (*Bulletin de la Société chimique*, 1907, I, p. 13). — M. Muller utilise le principe d'un procédé qui a été indiqué par M. Pouget en 1899 et qui consiste à précipiter le zinc à l'état de sulfure et à doser le sulfure de zinc à l'aide de l'iode. Au lieu de faire agir l'iode sur le sulfure, M. Muller décompose le sulfure par un excès d'HCl en présence de l'eau, et il dose H^2S qui se produit. Voici comment il opère :

S'il s'agit d'un minerai de zinc, il en prend un poids tel qu'il ne renferme pas plus de 0gr.10 de zinc ; il délaie ce minerai pulvérisé dans un peu d'eau, et il traite ensuite par 3 à 4 cc. d'AzO^3H à 40° Baumé ; il chauffe ; lorsque la réaction est terminée, il évapore à siccité ; il reprend le résidu par l'eau chaude ; il décante sur un petit filtre ; il lave le résidu, qu'il traite par 5 cc. d'HCl fumant ; il chauffe jusqu'à dissolution de ce qui peut se dissoudre ; il étend d'eau et il filtre ; il complète 100 cc. avec de l'eau ;

il sature d'H^2S, en maintenant le liquide à une température de 50° environ ; au bout de 18 heures, il filtre ; il lave le précipité avec HCl à 2,2 p. 100 contenant H^2S et chauffé à 50° ; il fait bouillir, afin de chasser H^2S ; après refroidissement, il ajoute 1cc.2 d'eau oxygénée pure à 30 p. 100 et un excès d'ammoniaque ; il agite et il filtre s'il s'est produit un précipité ; si le précipité est important, il le redissout sur le filtre à l'aide d'HCl ; il lave le filtre avec de l'eau, et il reprécipite le fer et le manganèse par un peu d'eau oxygénée et d'ammoniaque ; il fait ensuite bouillir les liquides ammoniacaux, afin d'en chasser l'ammoniaque et de détruire l'eau oxygénée restante ; au besoin, il filtre, s'il s'est précipité de l'alumine ; après refroidissement, il ajoute de l'acétate de soude au filtratum ; il acidule par l'acide acétique, et il sature d'H^2S ; après formation du précipité de sulfure de zinc, il chasse l'excès d'H^2S par un courant de CO^2 ; il dissout le sulfure de zinc à l'aide d'un excès d'HCl, qu'il ajoute avec une pipette, et, immédiatement après, il ajoute, avec une autre pipette, un excès de liqueur d'iode, sans agiter le vase ; il bouche alors le vase ; il l'agite pendant quelques minutes, et il détermine l'excès d'iode par titrage à l'aide de l'hyposulfite de soude.

La réaction qui sert de base au dosage a lieu d'après l'équation :

$$H^2S + 2I = 2HI + S$$

de laquelle il résulte qu'une molécule d'iode I^2 correspond à une molécule de sulfure de zinc ZnS.

Recherche du chrome à l'aide de l'eau oxygénée. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1907). — On connaît la réaction de Barreswill pour la recherche de l'eau oxygénée à l'aide des chromates, réaction consistant dans la formation d'acide perchromique bleu, qu'on dissout dans l'éther afin d'éviter sa décomposition par les acides minéraux employés pour effectuer la réaction.

En opérant en milieu acétique, on peut retarder la dissociation de l'acide perchromique et éviter de recourir à l'éther pour la recherche des combinaisons du chrome par l'eau oxygénée.

Pour cette recherche, on prend dans un tube quelques cc. de la solution chromatée à essayer et une quantité d'eau oxygénée variant d'une goutte à 2 cc., suivant son titre ; si l'eau oxygénée est rigoureusement neutre ou légèrement alcaline, le mélange reste jaune ; si elle est acide, la couleur du mélange est jaune foncé, puis rougeâtre, enfin rouge-violacé. On peut arriver au même résultat avec une eau oxygénée neutre en acidulant le liquide chromaté à essayer avec 2 ou 3 gouttes d'acide acétique. Quoi qu'il en soit, on ajoute au mélange final son volume d'acide acétique cristallisable, et l'on obtient une coloration bleue plus

ou moins intense, suivant la présence d'un chromate ou d'un bichromate.

Pour rechercher les sels de chrome, on prend un volume de solution de ces sels compris entre quelques gouttes ou quelques cc., suivant la concentration ; on ajoute à cette solution 1/2 à 2 cc. d'eau oxygénée à 10 vol. ou une quantité proportionnelle, suivant son titre ; on ajoute enfin quelques gouttes de lessive des savonniers ; si la solution contient des sels de chrome, le mélange prend une coloration orangée, qui passe au jaune clair lentement à froid, plus rapidement à chaud ; si la coloration finale était jaune-verdâtre, c'est qu'on n'aurait pas employé une quantité suffisante d'eau oxygénée pour transformer tout le sel de chrome en chromate, et l'on en ajouterait alors une nouvelle quantité. Ce point atteint, on est ramené au cas précédent ; il suffit alors d'ajouter un peu plus d'eau oxygénée et de doubler le volume du liquide avec l'acide acétique cristallisable pour obtenir la teinte bleue cherchée.

Inconvénients du bichromate de potasse pour la conservation du lait destiné à l'analyse. — M. GRELOT *Journ. de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1907). — On sait qu'en vertu de l'arrêté ministériel du 1er août 1906, qui indique les formalités à remplir pour les prélèvements des échantillons de lait, il est recommandé aux agents chargés de ces prélèvements d'introduire une pastille rouge de bichromate de potasse dans chaque fiole, de manière à assurer la conservation du lait.

L'emploi de ce sel présente plusieurs inconvénients que signale M. Grélot :

1° Il faut tenir compte de la quantité de bichromate introduite dans le lait pour corriger le poids des cendres, ce qui, d'ailleurs, a été prévu par l'arrêté ministériel du 9 mars 1907 ; le bichromate est dosé au moyen du sulfate ferreux ammoniacal et du permanganate de potasse.

2° Il peut arriver que le lait suspect contienne du bichromate de potasse avant l'addition de la pastille introduite au moment du prélèvement ; la fraude échapperait alors à la répression.

3° S'il s'agit d'un lait pur en voie de fermentation, ce qui arrive souvent en été, on ne pourra plus titrer l'acidité propre du lait pour faire la correction du poids du lactose. En effet, pour neutraliser 50 cc. d'un lait déterminé, on emploie 8cc.2 de solution de potasse N/10, ce qui correspond à 1gr.47 d'acide lactique par litre ; 50 cc. d'une solution aqueuse de bichromate de potasse à 2 p. 100 exigent 7cc.3 de potasse N/10 pour être neutralisés ; 50 cc. du même lait bichromaté à 2 p. 1000, exigent, au bout de deux jours, 12 cc. de potasse N/10.

Si l'on retranche de 12 cc. ce qui est nécessaire pour saturer le bichromate ajouté, on a 12 — 7,3 = 4cc.7, ce qui représente

0gr.84 d'acide lactique par litre, chiffre absurde, qui signifierait que le lait était moins acide deux jours après le prélèvement. Une partie du bichromate a donc été réduite, ce qu'on peut constater par la teinte du lait, qui, de jaune d'or, est devenu jaune paille, puis jaune-verdâtre.

Si le lait est formolé, la dégradation de la teinte initiale due au bichromate est encore plus rapide et plus accentuée.

4° On se prive nécessairement des indications précieuses que peuvent fournir la cryoscopie et la réfractométrie; il est vrai que ces méthodes d'investigation ne sont pas prévues dans l'arrêté du 9 mars 1907, qui fixe les procédés que doivent suivre les laboratoires officiels, mais on ne doit pas oublier que ces procédés, obligatoires pour ces laboratoires, ne lient pas les experts, et il est possible que ceux-ci désirent recourir au réfractomètre et au cryoscope pour l'analyse des échantillons de lait qu'ils auront à analyser.

Pour démontrer que la présence du bichromate de potasse fausse les indications du réfractomètre et du cryoscope, M. Grélot a fait plusieurs essais.

Un lait pur A donnait au cryoscope.	Δ =	— 0,515
— — au réfractomètre		38,25
Ce lait A bichromaté donnait au cryoscope	Δ =	0,565
— — — au réfractomètre		39,75
Le même lait bichromaté donnait au cryoscope, au bout de 14 jours	Δ =	— 0,590
Le même lait bichromaté donnait au réfractomètre, au bout de 14 jours.		39
Un autre lait pur B donnait au cryoscope	Δ =	— 0,530
— — au réfractomètre		39
Le même lait B, bichromaté à 2 p. 1000 et formolé à 1 p 5000, donnait au cryoscope	Δ =	— 0,585
Ce lait donnait comme degré réfractométrique		39,75
Le même lait, au bout de 3 jours, donnait au cryoscope	Δ =	— 0,595
— — — au réfractomètre .		39,75
Une solution aqueuse de bichromate à 2 p. 1000 donnait au cryoscope	Δ =	— 0,035
Une solution aqueuse de bichromate à 2 p. 1000 donnait au réfractomètre		1

On ne peut tenir compte du point de congélation et du degré réfractométrique propres au bichromate, car, si les chiffres trouvés étaient des constantes, on devrait avoir, en les ajoutant aux chiffres trouvés pour le lait : $\Delta = 0{,}515 + 0{,}035 = 0{,}550$, tandis qu'on a constaté $\Delta = -0{,}565$, et pour ce même lait, après 14 jours, Δ est devenu $= -0{,}59$.

Pour l'indice de réfraction, on constate également une différence, car on devrait avoir $38{,}25 + 1 = 39{,}25$, et l'on a 39,75.

Si le lait est formolé, les chiffres obtenus avec le lait B montrent que les écarts sont encore plus considérables, et il est bien certain que le formol, dans la proportion de 1 p. 5000, est inca-

pable d'exercer une aussi grande influence sur le point de congélation et sur l'indice de réfraction.

5° L'inconvénient le plus grave du bichromate de potasse consiste en ce que, dans la proportion de 2 p. 1000, il est susceptible de déterminer dans le lait la formation d'un composé à fonction aldéhydique, et alors l'expert non prévenu conclut à la présence du formol dans le lait saisi, alors qu'il n'en a pas été ajouté.

Pour prouver la formation de ce corps à fonction aldéhydique, M. Grélot a ajouté 1 cc. de bisulfite de rosaniline à 10 cc. d'un lait bichromaté, additionné de 2 cc. d'HCl, et il a obtenu un coagulum d'abord brun sale, qui est devenu brun-violacé au bout de 10 minutes.

Si l'on distille un lait bichromaté, comme M. Leys recommande de le faire pour la recherche du formol dans le lait, on constate que le distillatum donne, avec le bisulfite de rosaniline, la réaction rose-violacé caractéristique.

Le même lait, distillé au bout de 10 jours, a donné un distillatum fournissant la coloration violette avec le réactif de Gayon ; on a obtenu aussi la réaction de Legal, la réduction du nitrate d'argent ammoniacal et la réaction du réactif de Nessler.

Avec ce distillatum, M. Grélot n'a pas obtenu la réaction de Lebbin (avec la résorcine et la soude), ni celle de Nessler (avec la peptone, SO^4H^2 et le perchlorure de fer), ni celle de Jorissen (avec la phloroglucine et la soude).

Une solution de lactose à 50 p. 1000, bichromatée à 2 p. 1000, puis distillée, a donné les mêmes résultats que le lait.

On doit donc considérer l'addition du bichromate de potasse au lait comme pouvant tromper l'expert et lui permettre de conclure à la présence du formol dans ce liquide, s'il se borne à recourir aux réactions les plus rapides et les plus sensibles de ce composé aldéhydique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouvelle méthode systématique d'analyse qualitative, comprenant tous les éléments métalliques. — M. A. NOYES (*Chemical News*, p. 189) (*Suite et fin*) (1). — *Procédé 39.* — On réunit les filtratum dus au traitement par $(AzH^4)^2S$ (P. 35) avec celui dû au $Na^2CO^3 + S$ (P. 38) ; on rend le mélange franchement acide avec SO^4H^2 ($D = 1.20$) ; on agite, puis on filtre. (Si le précipité formé a l'aspect du soufre, on le

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1906*, p. 302 et 380, et *1907*. p. 67 et 154.

rejette ; sinon, on passe à l'essai (P. 41) ; on filtre si le précipité paraît être dû à un sulfure : le filtratum est conservé (P. 40).

Note. — 1. Le molybdène, l'étain et le tungstène, même lorsqu'ils sont présents en petite quantité dans le précipité produit par SO^4H^2, peuvent être recherchés par les réactions caractéristiques de ces éléments. Si le précipité a la couleur du soufre pur, il n'est pas nécessaire de l'examiner. Néanmoins, dans le doute, le précipité doit être calciné comme il sera décrit au P. 41, et le poids du résidu sera pesé. Le molybdène est complètement ou presque complètement précipité par SO^4H^2 ; l'étain est complètement précipité par ce réactif. Le tungstène, lorsqu'il se trouve en grande quantité, se divise lui-même entre le filtratum et le précipité. En petite quantité, il passe presque entièrement dans le filtratum et une proportion de 1 milligr. donne à celui-ci une coloration manifestement jaunâtre. En présence des autres composés qui se précipitent à l'état de sulfures, une petite quantité de tungstène peut être complètement précipitée avec eux, ou peut passer entièrement dans le filtratum, sans cependant lui communiquer de coloration jaune. Si l'on a obtenu un précipité de sulfure, il est nécessaire d'essayer le filtratum suivant P. 40 pour la recherche du tungstène, même si ce filtratum est incolore. En présence des phosphates, même une quantité considérable de tungstène peut passer complètement dans le filtratum.

Procédé 40. — Si le filtratum séparé du précipité formé par SO^4H^2 (P. 39) exige un examen (voir P. 39), on l'évapore jusqu'à ce qu'il reste un résidu parfaitement sec ; ce résidu est transvasé dans un creuset de platine et chauffé jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumée de SO^4H^2 ; au résidu on ajoute un peu d'HFl et quelques gouttes de SO^4H^2 ; on évapore de nouveau, puis on chauffe jusqu'à disparition complète de fumées ; au résidu on ajoute trois fois son volume de Na^2CO^3 solide, et l'on porte au rouge sur un brûleur ; on laisse refroidir ; on remplit le creuset avec de l'eau ; on chauffe afin de dissoudre la masse fondue, puis on filtre, si la liqueur n'est pas limpide ; on acidifie la solution fortement avec AzO^3H, puis on fait bouillir. Si aucun précipité ne se sépare, on évapore le liquide à siccité ; on humecte avec AzO^3H ($D = 1.20$) et l'on évapore de nouveau à siccité ; on chauffe le résidu avec une suffisante quantité d'AzO^3H ($D = 1.10$), afin de dissoudre le sel présent, et l'on abandonne au repos pendant quelque temps, afin que le précipité se dépose. Qu'un précipité se forme ou non, on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 ($D = 1.84$) ; on évapore jusqu'à apparition des fumées ; on dilue avec 5 cc. d'HCl ($D = 1.02$), et l'on ajoute un peu de zinc granulé. (Résidu et solution sont rejetés).

Notes. — 1. Le traitement par HFl et SO^4H^2 sert à éliminer la silice qui aurait pu être amenée par l'action des solutions alcalines sur les récipients en verre ou par la fusion avec Na^2CO^3+S ;

si l'on n'enlevait pas la silice, celle-ci se séparerait avec l'acide tungstique et rendrait incertaine la présence de ce composé.

2. Lorsqu'on ajoute AzO^3H à un tungstate alcalin, l'hydrate d'acide tungstique se sépare sous forme d'un précipité floconneux blanc, qui devient jaune par ébullition et est plus compact. Une petite quantité de tungstène ne peut pas être précipitée de cette manière ; mais elle peut être séparée soit sous forme d'une poudre jaune, soit sous forme de flocons de même couleur, soit même sous forme de taches jaunes, sur les bords d'une capsule lorsqu'une solution est évaporée à plusieurs reprises avec de l'acide.

3. Dans le cas d'un précipité jaune qui se sépare de la solution par l'addition de AzO^3H, l'évaporation avec SO^4H^2 et l'addition de zinc, qui donne une coloration bleue foncée, ne sert qu'à confirmer la présence du tungstène. S'il y a présence de phosphate, et si l'on n'a pas obtenu de précipité jaune, l'essai de réduction avec le zinc est essentiel, car le tungstène ne se précipite pas en présence de phosphate, mais même une proportion très importante de ce composé n'empêche pas la production de la coloration bleue par le zinc, et 1 milligr. de tungstène peut être retrouvé par cette méthode.

Procédé 41. — Si SO^4H^2 a séparé un précipité abondant (P. 39), celui-ci est placé dans un creuset en porcelaine ; si, au contraire, le précipité est peu abondant, on traite le filtre par 2 ou 3 cc. de $(AzH^4)^2S$, et cela à plusieurs reprises, de façon à redissoudre le précipité ; la solution est recueillie dans un creuset de porcelaine et évaporée à siccité ; le creuset est fermé avec un couvercle percé d'un trou par lequel on fait pénétrer un tube de porcelaine ; par ce tube on amène un courant de gaz H^2S pendant qu'on chauffe le creuset graduellement d'abord, puis de 30 à 50 minutes à la température la plus haute qu'on puisse obtenir avec le brûleur dont on dispose ; finalement la masse doit devenir d'un beau noir ; on laisse refroidir le creuset, tout en maintenant le passage de H^2S ; le contenu du creuset est pulvérisé et transvasé dans une fiole d'Erlenmeyer ; s'il reste quelque peu de substance adhérente aux parois du creuset, on dissout celle-ci avec 2 à 3 cc. d'HCl (D = 1.20) chaud, et la solution est ajoutée à la substance contenue dans la fiole qui a été traitée par 5 ou 10 cc. d'HCl (D = 1.20) chaud ; la fiole est recouverte, et son contenu est porté à l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs dégagées ne noircissent plus un papier trempé dans une solution d'acétate de plomb ; on remplace l'acide qui s'est évaporé ; la solution est étendue de son volume d'eau ; on filtre, et on lave le résidu. (Résidu, P. 43 ; solution, P. 42).

Note. — 1. Les précipités de TgS^3 et V^2S^5 sont suffisamment solubles dans HCl chaud pour qu'il soit impossible de les séparer de SnS^2 et Sb^2S^5 par ce réactif. Par calcination dans une

atmosphère de H^2S, les sulfures de tungstène et de vanadium sont transformés en sulfures TgS^2 et VdS^2, lesquels sont entièrement insolubles dans HCl bouillant (D = 1.20). Cette calcination a pour but aussi de volatiliser As^2S^5 qui pourrait être présent, lequel empêche la précipitation du tungstène. Par calcination, SnS^2 et Sb^2S^5 sont convertis en sulfures noirs SnS et Sb^2S^3, lesquels se dissolvent rapidement dans HCl (D = 1.20). Si la calcination n'est pas suffisamment prolongée, le SnS^2 est conservé simplement en or mussif (SnS^2), qui se présente sous la forme d'écailles jaunes à reflets métalliques, et celui-ci n'est que très lentement dissous par HCl chaud. Le courant de H^2S empêche les sulfures d'être convertis en oxydes.

Procédé 42. — La solution chlorhydrique (P. 28) est évaporée au volume de 2 à 3 cc. ; on ajoute son égal volume d'eau et environ 0gr.5 de zinc finement granulé ; on laisse la réduction s'opérer pendant dix minutes ; on décante la solution du résidu insoluble, après avoir laissé celui-ci se déposer complètement au fond du récipient. (La solution est rejetée). On ajoute au résidu 2 à 4 cc. d'HCl (D = 1.20) ; on chauffe avec précaution, jusqu'à ce que tout le zinc soit complètement dissous, puis on fait bouillir, jusqu'à ce que le résidu soit disparu ; on additionne la solution de la moitié de son volume d'eau, et l'on filtre sur un petit filtre, en recueillant le filtratum dans 5 cc. de solution presque saturée de $HgCl^2$. (Résidu, précipité et solution sont rejetés).

Notes. — 1. Si l'étain semble être présent en quantité considérable (10 milligr. ou plus), il est plus avantageux de faire l'essai en ajoutant à la solution de $HgCl^2$ une portion de la solution chlorhydrique des sulfures calcinés, immédiatement après que H^2S a été éliminé. Dans ce cas, il se produit un précipité, et le traitement par le zinc peut être supprimé. Car, après la calcination des sulfures, l'étain se trouve à l'état de sulfure stanneux, et il n'y a aucun autre composé qui puisse réduire la solution de $HgCl^2$, puisque le TgS^2, le MoS^2 et le VaS^2 sont entièrement insolubles dans HCl et que le $SbCl^3$ ne donne aucune réduction. Dans le cas où l'étain se trouve en petite quantité (5 milligr. ou moins), il peut être complètement oxydé pendant l'ébullition de la solution chlorhydrique ; c'est pourquoi il est nécessaire, pour que l'essai de cet élément soit concluant, de suivre à la lettre les précautions qui ont été indiquées plus haut, et l'on pourra alors retrouver 1 milligr. d'étain.

2. Il n'est pas nécessaire de rechercher l'antimoine à ce moment, car le composé a été précipité en grande partie par H^2S dans le premier procédé de ce groupe.

Procédé 43. — Le résidu insoluble dans HCl (P. 41) est chauffé dans un récipient couvert sur un bain-marie avec 2 à 8 cc. de AzO^3H (D = 1.42) et 1 à 2 cc. d'HCl (D = 1.20), jusqu'à ce que tout soit dissous, à l'exception de quelques traces de particules

noires qui deviennent d'un jaune pur. S'il y a un résidu, on ajoute à la solution un égal volume d'eau ; on laisse le résidu se déposer, et l'on décante le liquide sur un filtre ; le filtratum ou la solution non filtrée, s'il n'y a pas de résidu, est additionnée de 2 à 3 cc. de SO^4H^2 (D = 1.84), et l'on évapore jusqu'à apparition de fumées ; on maintient à cette température pendant 3 ou 5 minutes ; on laisse refroidir, puis on ajoute 5 cc. d'eau ; on laisse le résidu se déposer, et l'on décante la solution sur un filtre. (Résidu, P. 44 ; solution, P. 45).

Notes. — 1. Même 100 milligr. de sulfure calciné MoS^2 sont complètement dissous par 10 cc. du mélange d'$AzO^3H + HCl$, et, comme une plus grande quantité de ce composé ne peut pas être présente dans ce précipité, il n'y a aucun danger à ce que le molybdène masque l'essai du tungstène, pourvu que l'acide ne soit pas entièrement évaporé, car si l'on concentre trop la solution acide, le MoO^3 peut se séparer sous l'aspect d'une poudre blanche ou légèrement jaunâtre, laquelle ne peut se redissoudre que dans un très grand excès d'AzO^3H.

2. Une quantité même très petite de tungstène (1 à 2 milligr.), lorsqu'il est seul, peut être nettement caractérisée sous la forme d'un résidu jaune par le traitement avec AzO^3H et HCl ; mais lorsqu'il y a aussi du molybdène en quantité importante (100 milligr.), une proportion assez grande de tungstène peut rester en solution (au moins 4 milligr.). Après avoir chauffé avec SO^4H^2, une quantité même très petite de tungstène (2 milligr.) se sépare toujours sous l'aspect d'une poudre jaune.

3. Si aucun résidu jaune n'est obtenu ici ou du filtratum provenant de la précipitation par H^2SO^4 (P. 40), on ne peut pas conclure à l'absence du tungstène dans la substance, vu qu'il a pu passer dans la solution principale d'AzO^3H (P. 6), comme cela a été mentionné dans P. 5, N. 1).

Procédé 44. — On ajoute au résidu insoluble dans AzO^3H et SO^4H^2 (P. 43) 2 à 3 cc. d'HCl (D = 1.12) ; on évapore à siccité, et le résidu est traité par 2 cc. d'HCl (D = 1.12) et quelques granules de zinc.

Note. — 1. L'évaporation avec HCl a pour but d'enlever AzO^3H qui pourrait rester dans le résidu. Même en présence de 0mgr.5 de tungstène, il se produit une coloration bleue très nette ; une plus grande quantité de ce composé donnerait une coloration bleu-noir de très grande intensité. Cette coloration est due à un précipité restant en suspension, qui se coagule rapidement et qui consiste en un hydrate d'oxyde intermédiaire entre TgO^3 et TgO^2. Le molybdène, en présence d'HCl concentré, tel qu'il est employé dans cet essai, ne donne pas une coloration bleue avec le zinc, mais une série de colorations jaune, orangé foncé, vert-brun et finalement brune ou brun-olive. En solution d'HCl éten

due, le molybdène, même en petite quantité, donne immédiatement une coloration bleue foncée à la solution.

Procédé 45. — On ajoute à la solution SO^4H^2 (P. 43) des sulfures calcinés 1 à 2cc. d'une solution à 10 p. 100 de sulfocyanure de potassium et quelques granules de zinc.

Note. — 1. Si une coloration rouge apparaît après l'addition du zinc, celle-ci prouve la présence du molybdène. Le fer donnerait une coloration rouge avec le sulfocyanure seul, mais cette coloration disparaît immédiatement par l'addition du zinc (1).

H. C.

Dosage de la silice dans les minerais de fer contenant de l'alumine. — M. GRAHAM DEAN (*Chemical News*, 1906, p. 308). — On sait que, si le résidu insoluble laissé par le traitement d'un minerai de fer par un acide est calciné pendant un temps très court, l'alumine n'est plus soluble dans HCl concentré. C'est sur cette propriété que l'auteur a imaginé une méthode rapide pour le dosage de la silice dans quelques minerais.

1 gr. de minerai finement pulvérisé est dissous à chaud dans 25cc. d'HCl concentré ; l'ébullition est maintenue jusqu'à ce que tout le fer soit dissous ; on ajoute 2 ou 3 gouttes d'AzO^3H vers la fin, et même davantage s'il existe beaucoup de pyrite dans l'échantillon. Presque tous les minerais de fer sont attaqués par ce procédé ; si un minerai résistait, les résultats seraient sans valeur.

La solution obtenue est évaporée à siccité ; le résidu est repris par une petite quantité d'HCl concentré ; on fait bouillir jusqu'à ce que tout le chlorure ferrique soit dissous ; on dilue légèrement ; on filtre et on lave avec HCl chaud et dilué de son volume d'eau. Si l'on désire faire un dosage d'alumine, le filtratum et l'insoluble doivent être traités conjointement.

Le filtre humide et son contenu sont transvasés dans un creuset de platine ; le filtre est brûlé soigneusement à la manière ordinaire ; on place le couvercle du creuset, puis on chauffe pendant 2 ou 3 minutes sur un brûleur ; on laisse refroidir, puis la masse calcinée est brisée avec le bout d'un agitateur en verre et transvasée dans un bécher, où on la traite pendant 7 ou 8 minutes avec HCl concentré et bouillant. Le résidu insoluble, qu'on peut considérer pratiquement comme de la silice pure, est filtré, lavé et calciné.

H. C.

(1) *Note du traducteur.* — Le texte anglais s'arrête ici, l'auteur n'a pas cru sans doute devoir donner les détails pour la recherche des métaux communs, dont les réactions sont bien connues des analystes.

BIBLIOGRAPHIE

Le lait, la crème, le beurre et les fromages, par L. Lindet, docteur ès sciences, professeur à l'Institut national agronomique. 1 vol. de 347 pages (Gauthier-Villars, éditeurs, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris). Prix : 12 fr. — M. Lindet s'est proposé d'exposer les notions pouvant être considérées comme la base actuelle de l'industrie laitière. Ce sont, comme il le dit, les principes de cette industrie. On sait quelle est son importance en France, où la production annuelle du lait est d'environ 80 millions d'hectolitres. Or, pendant ces dernières années, le développement scientifique de l'industrie laitière a été particulièrement intéressant.

L'ouvrage que vient de publier M. Lindet a pour but de faire ressortir l'état actuel de nos connaissances sur la constitution du lait, sur les méthodes d'analyse qui permettent de déceler sa valeur et sa pureté, sur les principes scientifiques et les pratiques des différentes transformations que l'industrie lui fait subir.

Le chapitre Ier est consacré au lait : constitution, analyse, composition chimique et ses variations, falsifications et altérations, conservation.

Dans le chapitre II, l'auteur traite de la crème et du lait écrémé.

Le chapitre III est consacré au beurre ; enfin le chapitre IV traite des fromages.

Nous ne saurions trop recommander la lecture de cet ouvrage très documenté et très intéressant à tous les chimistes appelés à s'occuper de ces questions, soit au point de vue analytique, soit au point de vue industriel.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des confitures, des sirops, des miels, des limonades et des sucres.

Confitures et sirops.

Recherche de l'addition du glucose. — Les confitures, sirops, etc., doivent, s'ils sont vendus sous l'étiquette pur sucre, ne contenir, comme produits sucrés, que le sucre des fruits qui ont servi à les préparer et le saccharose qu'on a ajouté pour en assurer la conservation. Les sucres des fruits sont, en général, constitués par un mélange de saccharose, de sucre inverti, et quelquefois d'un excès de lévulose pommes, poires, etc.). Le saccharose ajouté se retrouve, dans les

confitures et les sirops, en partie à l'état primitif, en partie à l'état de sucre inverti, provenant de l'action des acides du fruit.

Le saccharose peut être frauduleusement remplacé, en tout ou partie, dans les confitures et les sirops, par du glucose, et le produit commercial qu'on choisit, dans ce cas, est le sirop cristal, qui, en général, renferme une forte proportion de dextrine.

I. — Si, par les procédés ordinaires du dosage des sucres, qui font l'objet d'un autre rapport, on constate une prédominance notable du glucose par rapport au lévulose, on peut conclure à l'addition du glucose.

II. — Le glucose étant ajouté à l'état de sirop cristal, ainsi qu'il a été dit précédemment, il est bon de compléter, dans ce cas, l'analyse en recherchant la dextrine, qui, dans le sirop cristal, accompagne toujours le glucose.

Il convient d'effectuer cette recherche de la façon suivante :

Prendre 10 gr. de confiture ou 20 gr. de sirop ; délayer dans un peu d'eau tiède et faire passer dans un ballon jaugé de 100 cc. incomplètement rempli ; ajouter 2 gr. de carbonate de chaux, délayé dans un peu d'eau ; agiter pendant quelque temps et verser 2 cc.5 d'une solution saturée à froid d'acétate neutre de plomb ; compléter à 100 cc. ; agiter et filtrer ; prendre 50 cc. du filtratum, ce qui correspond à 5 gr. de confiture ou à 10 gr. de sirop ; concentrer le liquide au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, en agitant, et ajouter, lorsque la masse est refroidie vers 50°, 3 à 4 cc. d'HCl pur ; verser goutte à goutte le liquide ainsi obtenu, et en agitant constamment, dans 50 cc. d'alcool à 90° ; laisser reposer pendant deux à trois heures et décanter le liquide limpide sur un filtre ; laver à l'alcool, puis dissoudre le résidu dans l'eau bouillante, en recueillant le filtratum dans une fiole jaugée à 50 cc. et compléter 50 cc. ; agiter le liquide, s'il est coloré, avec un peu de noir animal fin, filtrer et polariser.

Si la déviation est fortement dextrogyre, et si le liquide précipite de nouveau par l'alcool, on peut conclure à la présence de la dextrine.

III. — Il est utile de confirmer ce premier jugement par une recherche plus complète.

La précipitation de la dextrine entraînant toujours un peu des sucres qui l'accompagnent, on peut doser ceux-ci et voir dans quelle mesure ils contribuent à la rotation droite constatée. Ceux-ci sont constitués par un mélange de saccharose, de sucre inverti et de glucose, s'il y a eu addition de glucose.

On opère comme précédemment, mais sur une quantité double de confiture ou de sirop, de façon à prélever 100 cc. de liqueur filtrée, correspondant à 10 gr. de confiture ou 20 gr. de sirop ; on invertit le saccharose, en employant le procédé Clerget, qui ne touche pas la dextrine ; pour cela, on prend 40 cc. de la liqueur ci-dessus, et on les introduit dans une fiole de 50 cc. ; on ajoute 4 cc. d'HCl ; on chauffe progressivement, dans un bain-marie dont on élève la température de façon que le liquide de la fiole passe à 67°-68° en dix à douze minutes ; on laisse refroidir ; on ajoute 4 cc. de soude concentrée ; on parfait 50 cc., puis on dose le sucre réducteur par la liqueur de Fehling (voir l'instruction sur le dosage des sucres) ; le résultat, multiplié par 1,25, indique la quantité totale de sucre réducteur et de saccharose inverti dans 4 gr. de confiture ou 8 gr. de sirop ; on déduit ce que 5 gr. de

confiture ou 10 gr. de sirop contiennent de sucre réducteur et de saccharose ; on prend alors 50 cc. de la liqueur primitive filtrée, et l'on ajoute, soit 0 cc.5 de SO^4H^2, et l'on chauffe en autoclave pendant une heure à 110°, soit 0 cc.5 d'HCl, et l'on chauffe, pendant trois heures, au réfrigérant ascendant ; on laisse refroidir ; on sature avec 0 cc.5 de soude concentrée ; on amène le liquide à 50 cc., et l'on dose le sucre réducteur à la liqueur de Fehling. La différence entre les deux dosages, multipliée par 0,9, donne la quantité de dextrine contenue dans 5 gr. de confiture ou 10 gr. de sirop. On admet que la dextrine pure ne réduit pas la liqueur de Fehling ; quand même elle donnerait une légère réduction dans le premier essai, celle-ci n'amènerait dans le résultat du calcul qu'une erreur en moins.

Si le produit est vendu sous le nom de *fantaisie*, l'examen est limité à la recherche des substances antiseptiques et des colorants interdits (voir les instructions spéciales).

Recherche de la gélatine. — La gélatine, qu'on ajoute quelquefois aux confitures (tout au moins à celles qui présentent l'aspect de gelée), aux gelées de fruits, aux sirops de gomme, aux bonbons, etc., peut être reconnue de la façon suivante : on prend 30 gr. environ du produit dans lequel on soupçonne la présence de la gélatine, et l'on dissout dans un peu d'eau ; on précipite par l'alcool ; on recueille le précipité, et l'on en fait deux parts ; on chauffe l'une d'elles dans un tube à essai, en présence de chaux vive ou de soude concentrée ; il se produit un dégagement notable d'ammoniaque ; on dissout l'autre portion et l'on essaye la précipitation, soit par l'acide picrique, soit par le tannin.

On peut également profiter de la propriété qu'exerce l'aldéhyde formique d'insolubiliser la gélatine, d'après la méthode indiquée par M. Trillat ; à cet effet, on opère de la manière suivante : 25 gr. de substance sont directement évaporés dans une capsule au bain-marie, après dissolution préalable et filtration, s'il y a lieu, afin de séparer les matières insolubles. L'évaporation doit être poussée jusqu'à consistance de sirop très épais ; on retire la capsule, et l'on imprègne le résidu avec 5 cc. d'une solution d'aldéhyde formique du commerce étendue à 10 p 100 ; on évapore de nouveau le plus possible, au bain-marie ; la matière albuminoïde, s'il en existe dans le résidu, est insolubilisée par ce traitement ; on l'isole en la débarrassant des substances qui l'accompagnent par un traitement à l'eau bouillante, au besoin alcalinisée ou acidifiée ; la gélatine insolubilisée reste comme résidu transparent, souvent attaché au fond de la capsule ; on peut la sécher et évaluer son poids.

Recherche de la gélose. — La gélatine est quelquefois remplacée, dans les produits alimentaires, par de la gélose.

I. — Celle-ci renferme, en général, des diatomées, telles que l'*arachnoïdiscus japonicus*; ces algues microscopiques, renfermées dans une charpente siliceuse, sont inattaquables par les acides. Il convient alors d'opérer de la façon suivante : on chauffe 100 gr. de confiture avec 500 cc. d'eau et 5 cc. de SO^4H^2 ; on filtre sur un linge grossier, on laisse déposer, puis on filtre le dépôt ; on sèche le filtre et l'on brûle celui-ci avec son contenu à l'aide d'un mélange constitué par une partie de SO^4H^2 et trois parties d'AzO^3H; on étend d'eau le liquide, et l'on recherche, dans le dépôt, les diatomées au moyen du microscope.

Le même résultat s'obtient beaucoup plus rapidement par la centri-

fugation : on place 10 gr. de gelée de confiture dans un tube ; on les délaye avec 2 cc. d'HCl, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à liquéfaction complète ; on centrifuge, puis, à l'aide d'une pipette effilée, on prélève un peu du dépôt pour l'examiner au microscope. Les diatomées s'y trouvent mélangées à des débris cellulosiques plus ou moins abondants, suivant la nature de la confiture examinée.

II. — Certaines géloses ne renfermant pas de diatomées, il est nécessaire, quand, malgré les apparences, on ne peut caractériser la gélose par le procédé ci-dessus, de recourir aux méthodes suivantes :

Si la confiture renferme de la gélatine :

Placer 30 gr. de confiture dans une capsule de porcelaine de 250 cc.; ajouter 10 cc. d'eau et chauffer pendant quelques instants au bain-marie en agitant ; retirer la capsule du bain-marie et ajouter 150 cc. d'alcool à 95° ; abandonner au repos pendant douze heures ; décanter la partie liquide et la rejeter ; reprendre le précipité adhérent aux parois par 50 cc. d'eau distillée ; faire bouillir ; ajouter de l'eau de chaux jusqu'à réaction franchement alcaline ; faire bouillir et séparer, sur une toile, le précipité gélatineux de pectate de chaux ; neutraliser la liqueur filtrée par une solution étendue d'acide oxalique, en maintenant une réaction légèrement alcaline ; concentrer au bain-marie jusqu'à siccité et diviser le résidu au moyen d'une baguette de verre à bout aplati ; verser 2 cc. de formol commercial, afin d'insolubiliser la gélatine ; agiter et évaporer de nouveau à siccité ; reprendre le résidu par 50 cc. d'eau ; faire bouillir ; filtrer sur un entonnoir à filtration chaude ; évaporer la liqueur jusqu'à 6 ou 8 cc. et voir si le résidu se reprend en gelée par refroidissement.

Si la confiture ne renferme pas de gélatine, on exécute, pour caractériser la gélose, les mêmes opérations, à l'exception de l'addition de formol.

Recherche des antiseptiques (acide salicylique, acide benzoïque, acide borique) ; de la saccharine et congénères (Voir l'instruction spéciale).

Recherche des éléments microscopiques pour caractériser les fruits employés dans la fabrication des confitures. — Certains fruits, cerises, framboises, groseilles, coings, présentent, au sein de leurs gelées, des éléments anatomiques qui peuvent les caractériser. Les planches publiées dans le traité d'analyses de Villiers et Collin peuvent servir de guide pour la recherche de ces éléments.

Recherche de l'acide tartrique. — On admet que les fruits destinés à la fabrication des confitures ne renferment pas d'acide tartrique en quantité notable. La présence de celui-ci peut faire présumer la fraude ; pour le rechercher, 50 gr. de confiture sont épuisés, en plusieurs fois, par 200 cc. d'alcool à 95°, et les liqueurs alcooliques, séparées par filtration, sont évaporées à siccité au bain-marie ; le résidu est repris par l'eau distillée, et la solution, rendue légèrement ammoniacale, est additionnée de chlorure de calcium et portée à l'ébullition ; après refroidissement, le précipité est séparé par décantation ou par filtration et dissous dans l'eau bouillante en présence d'une quantité de carbonate de potasse suffisante pour rendre la liqueur légèrement alcaline ; le précipité de carbonate de chaux est éliminé par filtration, et la liqueur, qu'on acidule par l'acide acétique, est amenée au volume de 100 cc. ; on en prélève 25 cc., dans lesquels on précipite le bitartrate de potassium par 50 cc. d'un mélange à volumes

égaux d'alcool et d'éther, afin d'y doser l'acide tartrique, comme il est dit à propos des vins.

1 cc. de soude décinormale correspond à 0 gr. 0149 d'acide tartrique.

Miels.

Le miel est bien mélangé avant de procéder à l'analyse. Le meilleur moyen d'obtenir ce mélange consiste à placer le récipient qui contient le miel dans de l'eau tiède jusqu'à liquéfaction suffisante.

On pèse 25 gr. de miel, qu'on dissout dans l'eau; on amène le liquide au volume de 250 cc. dans un ballon jaugé.

Examen microscopique. — Une partie de la solution ci-dessus est centrifugée, et le dépôt est examiné au microscope, à un faible grossissement ; on constate, dans les miels naturels, la présence de grains de pollen et de quelques particules de cire. Les miels mal préparés peuvent renfermer des débris d'organes d'abeille. On ne doit pas trouver de grains d'amidon dans ce dépôt.

Sucres. — On détermine, au moyen de deux dosages à la liqueur de Fehling, les sucres réducteurs avant et après inversion ; on exprime en saccharose la différence entre ces deux résultats, en multipliant cette différence par 0,95.

On détermine aussi le pouvoir rotatoire de la solution du miel à 10 p. 100 avant et après inversion.

Dextrine. — Dissoudre 25 gr. de miel dans 250 cc. d'eau ; ajouter 5 gr. de levure exempte d'amidon et laisser fermenter le liquide à 30° pendant trois jours ; filtrer ; recueillir 200 cc. du liquide filtré, qu'on concentre à 25 cc. environ ; verser ce liquide goutte à goutte, et en agitant constamment, dans 100 cc. d'alcool à 95° ; laisser reposer pendant deux à trois heures ; recueillir le précipité sur un filtre ; le laver à l'alcool, puis le redissoudre dans l'eau bouillante ; amener la solution au volume de 50 cc. ; en prendre le pouvoir rotatoire ; si celui-ci est nettement dextrogyre, prendre le pouvoir réducteur ; évaluer ce pouvoir réducteur en glucose ; calculer le pouvoir rotatoire correspondant à celui-ci et retrancher ce pouvoir rotatoire de celui obtenu précédemment. S'il reste ainsi un pouvoir rotatoire droit, celui ci permet de soupçonner la présence de la dextrine et d'évaluer celle-ci.

Limonades.

Recherche du glucose. — Opérer comme il a été dit pour les sirops et confitures, mais en employant 50 cc. de limonade.

Recherche des antiseptiques et de la saccharine. — On recherche l'acide salicylique, l'acide benzoïque, l'acide borique, la saccharine et ses congénères (Voir l'instruction spéciale).

Sucres en poudre.

Le sucre en poudre doit être entièrement soluble dans l'eau et donner au polarimètre la rotation du sucre pur.

S'il n'est pas complètement soluble, on laisse déposer la solution, et l'on examine le résidu au microscope, afin d'en déterminer la nature.

On s'assure que le liquide limpide ne se colore pas par ébullition avec la potasse et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Décret relatif au service d'inspection des laboratoires et établissements de vente des denrées et produits pharmaceutiques et alimentaires; arrêté nommant le chef de ce service. — Le président de la République française,

Vu l'article 75 de la loi de finances du 30 janvier 1907, autorisant la création, au ministère de l'Agriculture, d'un emploi de chef de service pour l'inspection des laboratoires et établissements de vente des denrées et produits pharmaceutiques et alimentaires ;

Vu les décrets d'administration publique réglementant le personnel de l'administration centrale du ministère de l'Agriculture;

Sur la proposition du ministre de l'Agriculture,

Décrète :

Art 1er. — Le service d'inspection des laboratoires et établissements de vente des denrées et produits pharmaceutiques et alimentaires est chargé de surveiller l'exécution de toutes les lois relatives à la répression des fraudes en matière de produits pharmaceutiques et alimentaires

Art. 2. — Ce service comprend le personnel ci-après, qui est incorporé dans les cadres de l'administration centrale :

1 chef de service.
4 commis.

Art. 3. — Le traitement du chef de service est fixé de 7.000 à 11.000 fr. par an, par avancements successifs de 1.000 fr.. dans les formes prévues par le règlement concernant le personnel de l'administration centrale.

Le traitement des commis et les conditions d'avancement sont fixés d'après les mêmes bases que celles prévues par le même règlement pour les commis de tous grades de l'administration centrale.

Art. 4. — Les ministres de l'Agriculture et des Finances sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret.

Fait à Rambouillet le 24 avril 1907.

A. Fallières.

Par le Président de la République :
Le ministre de l'Agriculture,
J. Ruau.

Le ministre des Finances,
J. Caillaux.

Par arrêté du ministre de l'Agriculture en date du 26 avril 1907, rendu en exécution du précédent décret, M. Roux (Eugène) a été nommé chef du service prévu par ledit décret.

Arrêté admettant le laboratoire municipal de Toulouse à procéder aux analyses prévues par la loi sur les fraudes. — Par arrêté du ministre de l'Agriculture en date du 27 avril 1907, le laboratoire municipal de Toulouse est admis à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend les départements de la Haute-Garonne, du Lot, du Tarn-et-Garonne, du Tarn, du Gers et de l'Ariège.

Prix de la Société chimique. — Nous avons annoncé, dans le numéro de février de ce Recueil, que la Société chimique de France distribuerait ses prix dans son assemblée générale, qui devait être tenue à Paris pendant les fêtes de la Pentecôte.

Voici la liste des prix distribués avec les noms des lauréats :

Prix de chimie organique, M. Locquin.

Prix de la Chambre syndicale des grains et farines, M. Collin.

Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques, M. Combes.

Prix de la Pharmacie centrale de France. M. Pépin (1er prix) et M. Tambon (2e prix).

Prix de la Chambre syndicale des cuirs et peaux, deux encouragements de 100 francs à MM. Ferdinand Jean et Frabot.

Prix du Syndicat de la parfumerie, M. Laloue.

Prix du Syndicat des huiles essentielles, un encouragement de 200 francs à M. Rodié.

ERRATUM

Dans le numéro de mai 1907, page 185, au lieu de :

$$x = \frac{10 \times y}{X}$$

lire :

$$x = \frac{0\ 10 \times y}{X}$$

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'il peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE ayant été dans l'industrie, connaissant les matières grasses, au courant du commerce, connaissant trois langues étrangères, anciennement chimiste du ministère de l'agriculture, capable de diriger une usine, cherche situation sérieuse dans l'industrie. Excellentes références. — Adresser les offres au bureau des *Annales*, aux initiales G. R., 45, rue Turenne, Paris.

ON DEMANDE un garçon de laboratoire ayant déjà fait un stage suffisant pour être bien au courant du service. — S'adresser au bureau des *Annales*.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Appareil pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates,

Par M. P. Malherbe.

Tous les appareils construits pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates réclament une surveillance très suivie pendant l'opération, afin d'éviter que, par suite de l'arrêt momentané du dégagement de l'acide carbonique ou par refroidissement du ballon, il y ait absorption de l'acide sulfurique concentré du flacon dessécheur dans lequel plonge le tube de dégagement. L'acide sulfurique concentré, arrivant dans le liquide acide et généralement tiède, s'y mélange en dégageant une grande quantité de chaleur et provoque un dégagement brusque d'acide carbonique (avec les carbonates alcalins), accompagné d'une précipitation de sulfate insoluble (avec les carbonates de chaux, de strontium, de baryte et de plomb), qui enrobe le carbonate inattaqué et empêche l'attaque ultérieure.

Dans quelques appareils, on a remédié à cet inconvénient en interposant, entre le tube de dégagement de l'acide carbonique et l'acide sulfurique concentré, une ampoule de sûreté qui retient celui-ci en cas d'absorption, mais, dans ces appareils, l'ampoule de sûreté est soudée à l'intérieur du flacon dessécheur, et, s'il se salit ou si le tube de dégagement se bouche, il est impossible de le nettoyer.

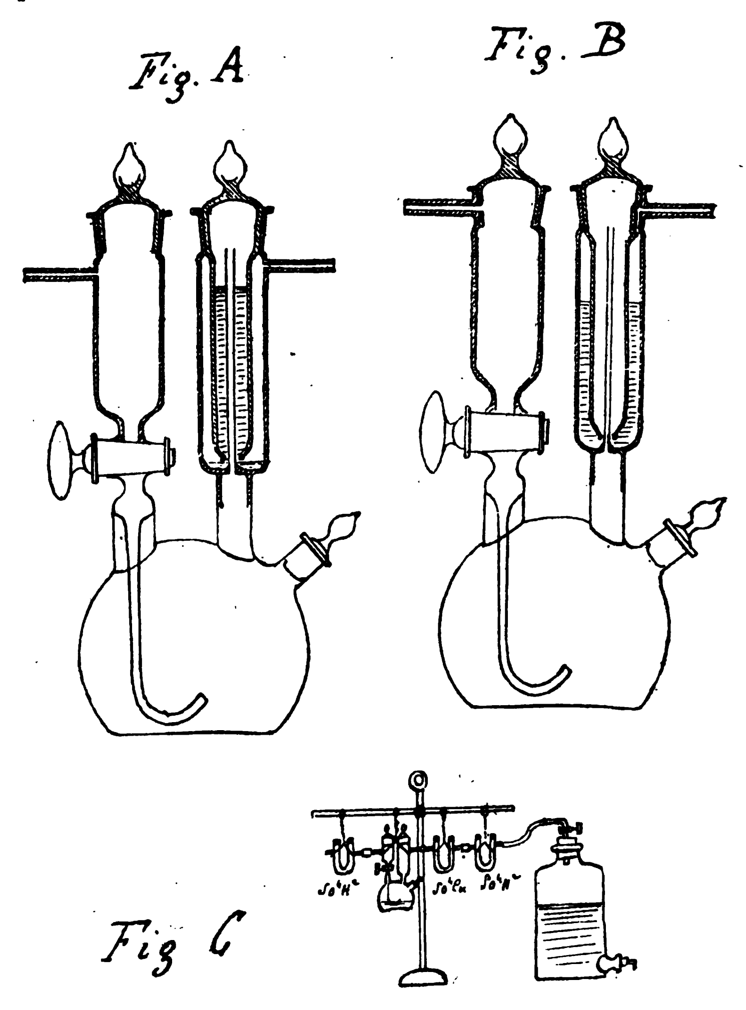
Afin d'éviter ces défectuosités, on a fait souder l'ampoule de sûreté, non sur l'appareil et à poste fixe, mais sur le bouchon très large du cylindre dessécheur; autrement dit c'est une cloche qui fait usage de bouchon et qui est renversée sur le tube de dégagement, qui est droit.

Il suffit d'enlever ce bouchon pour pouvoir nettoyer facilement toutes les pièces de l'appareil. En outre, le volume de ce cylindre est calculé de manière qu'en cas d'absorption, il puisse contenir la quantité d'acide sulfurique qui s'élève généralement et en marche normale dans la partie annulaire à la moitié de la hauteur du cylindre.

Dans le modèle A, les deux réservoirs à acides portent une tubulure latérale, ce qui permet de brancher très facilement l'appareil sur un aspirateur pour déplacer l'acide carbonique à la fin de l'attaque, avant de faire la pesée.

Juillet 1907.

Dans les dosages de grande précision, on pourra d'abord dessécher l'air à l'entrée dans un tube garni de ponce sulfurique, et de même à la sortie. On pèsera ce dernier, pour constater s'il y a augmentation de poids (généralement cette augmentation n'atteint pas un milligramme).



L'appareil rendra service pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates de fer de certains minerais et surtout dans les carbonates de magnésie (giobertite, dolomie), qui sont inattaquables par l'acide nitrique ; il faut alors employer l'acide chlorhydrique concentré et chaud.

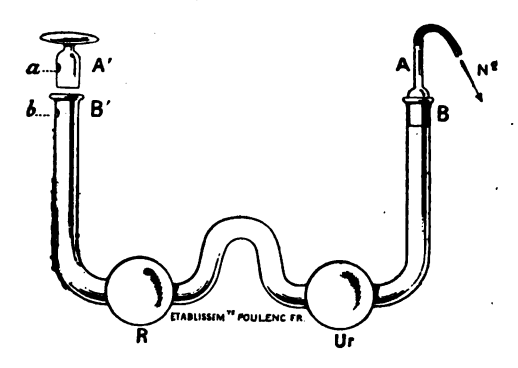
Dans cette opération, il y a danger d'absorption à chaque instant, à cause du dégagement du gaz chlorhydrique qu'il faut condenser en mettant cette fois, non plus de l'acide sulfurique concentré, mais de l'eau ou une solution alcaline étendue (exempte d'acide carbonique) et complétant cette absorption difficile par passage du gaz carbonique dans des tubes en U contenant soit du sulfate de cuivre desséché, soit du ferrocyanure de potassium, soit du borate de soude, et finalement desséchant le gaz dans un tube à ponce sulfurique. Tous ces appareils peuvent être suspendus à la tige horizontale d'un support, tout comme les tubes employés pour une analyse organique, ainsi que le montre la figure C.

L'appareil B est un peu plus compliqué, en ce sens que, pour éviter le bouchage de l'appareil à l'aide de caoutchoucs fermés par un bout de baguette de verre, les bouchons remplissent ce rôle, car l'un est percé d'un trou placé en face de l'ouverture du tube latéral, et l'autre porte une rainure allant à mi-hauteur du bouchon et faisant communiquer le tube de dégagement avec l'appareil. Une simple rotation des bouchons suffit pour fermer l'appareil, qui peut être pesé lorsqu'il est ainsi absolument clos (1).

Modification à l'uréomètre Regnard,

Par M. Emm. Pozzi-Escot.

L'uréomètre de Regnard est utilisé en raison de sa simplicité et de la grande facilité avec laquelle on peut le nettoyer en y faisant passer un courant d'eau; par contre, il a un grave défaut pratique : sa fermeture.



J'ai modifié cet appareil de la manière suivante en lui conservant son aspect et sa technique si simple; seuls les bouchons de caoutchouc sont remplacés par des bouchons en verre rodé, construits de la façon suivante :

(1) Les appareils mentionnés dans cet article sont construits par la maison Fontaine, 24, rue Racine, à Paris.

A, Bouchon par lequel se dégage le gaz ; il est en verre soufflé, rodé sur le tube B, et, au lieu de la clé habituelle des bouchons, il porte un tube à dégagement.

A' constitue la soupape-robinet égalisateur de pression ; à cet effet, le bouchon à clé, en verre soufflé rodé, porte une petite ouverture *a*, qui, pour une position déterminée du bouchon, coïncide avec une ouverture semblable *b* du tube B.

On commence par ajuster le niveau du liquide dans la cuve à eau où plonge l'éprouvette graduée ; on place l'urine en Ur, et l'on met en place le bouchon A ; on verse le réactif en R, et l'on ferme avec le bouchon A' ; lorsque celui-ci est en place, on le fait tourner de manière à amener la coïncidence des orifices *a* et *b*, c'est-à-dire l'égalité de pression ; on tourne définitivement le bouchon pour fermer l'appareil, et l'on poursuit l'analyse comme on sait.

Cet insignifiant perfectionnement facilite beaucoup l'emploi de ce petit appareil (1).

Dosage du manganèse dans les vins,

Par M. le Dr Hubert, directeur du Laboratoire œnologique de Béziers.

Depuis quelques années, on trouve fréquemment des vins renfermant des doses anormales de manganèse. Ce métal provient de traitements au permanganate de potasse en vue d'oxyder une partie de l'acide sulfureux que certains vins contiennent en excès ou encore de les décolorer par oxydation de la matière colorante. Parfois aussi certains « noirs » sont additionnés de peroxyde de manganèse pour en augmenter le pouvoir décolorant.

Toutes ces manipulations frauduleuses introduisent dans les vins des quantités souvent assez considérables de manganèse ; l'attention est généralement attirée sur sa présence par la coloration brune ou verte des cendres, qui sont ordinairement blanches ou grisâtres dans les vins naturels.

Certains vins peuvent parfois contenir naturellement des traces de manganèse. Maumené (2) indique de 0 à 2 milligr. (moyenne 0 milligr. 6 par litre). Cependant, dans une étude plus ancienne, il déclare avoir rencontré trois vins en renfermant de 5 à 7 milligr. D'autres auteurs indiquent des doses inférieures à 10 milligr. par litre (3).

(1) Cet appareil est construit par les Etablissements Poulenc, 92, rue Vieille-du-Temple.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1884, p. 1056.
(3) Neubauer, 0 à 9 milligr. ; Ostermayer, 0 à 3 milligr.

Il paraît probable que la quantité contenue dans les vins naturels ne dépasse pas 2 milligr. ; mais, pour tenir compte des rares exceptions que la nature peut produire, on peut estimer que, jusqu'à 5 milligr., il n'y a pas eu addition, et que, de 5 à 10 milligr., il y a des doutes. Enfin, au-dessus de ce dernier chiffre, il y a certitude d'une addition frauduleuse.

Comme on pourrait se demander quel intérêt on peut avoir à employer des doses de manganèse inférieures à 1 décigr. par exemple, je répondrai qu'on retrouve rarement dans le vin la totalité de ce qu'on y a ajouté ; une partie passe toujours dans les lies, surtout si un collage suit de près l'addition d'un composé de manganèse ; enfin, un coupage peut fort bien avoir réduit la dose primitivement employée.

Les méthodes d'analyse indiquées jusqu'ici ou bien précipitent incomplètement le manganèse, ou bien donnent des résultats trop forts, par suite de l'insolubilisation simultanée d'autres éléments (fer, alumine ou phosphate de chaux suivant les cas), ou bien encore elles sont décrites d'une façon trop succincte pour permettre d'obtenir des résultats certains.

Voici comment il faut procéder : on évapore et l'on incinère 100 à 200 cc. de vin, et même davantage lorsqu'il s'agit d'un vin non additionné de manganèse.

Cette incinération doit parfois se faire sur des vins riches en sucre (mistelles ou vins de liqueur) ; elle est alors assez difficile à réaliser sans perte, à cause du boursouflement considérable de la masse qui charbonne. Le tour de main suivant facilite l'opération : on introduit 10 cc. de vin dans une capsule de platine de 5 centim. de diamètre, qu'on place sur un brûleur à petite flamme ; on augmente peu à peu cette flamme lorsque le résidu est sec ; l'extrait charbonne et se boursoufle, en prenant la forme d'un entonnoir renversé ; on place alors le bec Bunsen sur le côté, de façon à chauffer fortement au rouge le bord et le fond de la capsule ; au moyen d'une pipette de 10 cc., on verse le vin par petites portions, tantôt sur la partie rouge de la capsule, tantôt sur l'entonnoir de charbon poreux, qu'on cherche à imprégner de vin.

Ces affusions de vin sont fréquemment interrompues, afin de laisser à la matière organique le temps de se décomposer, et il ne se produit aucune perte, puisque le cône de charbon empêche toute projection.

Cet artifice, plus compliqué à décrire qu'à exécuter, permet d'incinérer en moins d'une heure, en procédant par prélève-

ments de 10 cc. de liquide, 200 cc. de mistelle contenant plus de 250 gr. de sucre par litre.

Les cendres obtenues sont dissoutes dans HCl; on fait bouillir la solution, afin de chasser le chlore qui aurait pu se former, et on la filtre sur un petit filtre sans plis après l'avoir étendue d'eau; on lave le bécher et le filtre, puis on ajoute au filtratum une goutte d'une solution de perchlorure de fer, afin de permettre l'élimination de l'acide phosphorique sous forme de phosphate basique de fer, et, goutte à goutte, une solution de carbonate de soude destiné à le neutraliser; on reconnaît que le point critique est obtenu à la formation d'un léger trouble. Dès qu'apparaît ce trouble, on rend de nouveau le liquide limpide par une addition de quelques gouttes d'HCl dilué en quantité exactement nécessaire pour redissoudre le précipité; on chauffe à l'ébullition, et l'on ajoute un excès d'acétate de soude. Il convient de maintenir pendant un certain temps l'ébullition, afin de précipiter la totalité du fer et de l'alumine sous forme d'acétates basiques; on filtre sur un petit filtre sans plis; on lave deux ou trois fois, puis on redissout le précipité dans un peu d'HCl, afin d'en retirer le manganèse qu'il retient; on précipite la nouvelle solution comme il a été indiqué ci-dessus. Cette redissolution du précipité et sa reformation sont répétées trois fois, car il retient énergiquement de petites quantités de manganèse; on réunit les liquides filtrés, et l'on y ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, afin de précipiter la chaux; on laisse reposer jusqu'au lendemain; la séparation de la chaux est alors complète, et l'on obtient une bonne agglomération qui facilite la filtration.

Cette filtration se fait sur un petit filtre sans plis; on lave deux ou trois fois le précipité, puis on alcalinise fortement le filtratum à l'aide de l'ammoniaque; on en précipite le manganèse par l'eau oxygénée ou par un courant d'air passant dans une fiole contenant de l'eau bromée; la précipitation par l'air bromé se fait en 30 à 40 minutes et donne un précipité grenu, facile à laver. Lorsqu'on emploie de l'eau oxygénée, il faut laisser reposer la fiole pendant 24 heures, si l'on veut obtenir un bon dépôt, car la précipitation est très lente.

Cette méthode est longue, mais c'est la seule qui permette une bonne séparation du manganèse; car nous attirons l'attention des chimistes sur deux genres d'erreurs qui se produisent dans les autres procédés généralement recommandés: 1° majoration des résultats par précipitation simultanée de phosphates alcalino-terreux en solution alcaline; 2° diminution des résultats par suite d'entraînement de manganèse par les précipités de fer et d'alu-

mine (acétates basiques) ou par suite de dissolution partielle lorsqu'on opère en solution acide, même acétique.

Il convient donc, comme nous l'avons indiqué dans la méthode décrite ci-dessus, d'éliminer l'acide phosphorique avant de précipiter le manganèse, puis, comme il faut aussi séparer le fer et l'alumine, il est nécessaire de redissoudre à trois reprises le précipité et de le reformer à nouveau, afin de le priver complètement du manganèse qu'il retient énergiquement. Ce n'est que grâce à ces redissolutions et ces précipitations répétées qu'on obtient tout le manganèse dans la solution. Il faut ensuite éliminer la chaux ; on peut seulement alors isoler le manganèse par oxydation en liqueur alcaline.

Les méthodes par électrolyse et par transformation en permanganate au moyen du peroxyde de plomb donnent des résultats toujours beaucoup trop faibles.

Sur la calcination du sulfate de baryum,

Par M. P. Truchot.

Comme commentaire critique à l'article que notre distingué collègue M. H. Pellet a fait paraître dans le dernier numéro des *Annales*, nous apporterons ici notre opinion concernant la calcination du sulfate de baryum.

Contrairement à M. de Koninck et à M. Pellet, nous pouvons assurer que la réduction du sulfate de baryum en sulfure peut être assez fréquente, si l'on calcine le *précipité humide* même dans un moufle à atmosphère franchement oxydante.

Il est facile de le constater, d'abord à la couleur grise du précipité (coloration généralement superficielle) due à une pellicule de sulfure de baryum, ensuite à la coloration rose vif que prend le précipité, repris par l'eau et une goutte de phénolphtaléine.

Cette alcalinité est due au dédoublement du sulfure de baryum en présence de l'eau, dédoublement qui se traduit par la formation d'hydrate de baryum, de sulfhydrate de sulfure et d'oxysulfure de baryum.

Cette pellicule de sulfure de baryum disparaît par une calcination oxydante un peu prolongée en se transformant en sulfate de baryum.

Nos collègues pourront vérifier que beaucoup de précipités de sulfate de baryum, calcinés dans une atmosphère insuffisamment oxydante ou légèrement humide donnent, lorsqu'on essaie leur alcalinité avec la phénolphtaléine, une coloration nettement

rose, et sans pour cela présenter *superficiellement* une coloration franchement grise.

Peut-être pourrait-on croire à de la baryte provenant de la décomposition du nitrate de baryum entraîné pendant la précipitation à la suite d'une évaporation incomplète de l'acide nitrique, en présence de l'acide chlorhydrique ; cela est possible, mais, dans ce dosage, il ne doit pas rester trace d'acide nitrique, si les diverses opérations ont été bien exécutées. Il sera toujours facile de le caractériser, dans le précipité non calciné, par le sulfate de diphénylamine, qui donne la coloration bleue caractéristique de la présence de AzO^3H.

En résumé, ainsi que M de Koninck et M. Pellet, nous reconnaissons qu'il est complètement inutile de calciner le filtre à part, pourvu qu'on calcine le précipité *après dessiccation complète* et en *atmosphère nettement oxydante*, (moufle de sucrerie).

Le sulfate de baryum, calciné dans de bonnes conditions, doit être *absolument blanc*, friable, résolvant facilement sous les doigts en poudre douce au toucher et ne donner *aucune coloration* rose, lorsqu'il est repris par quelques gouttes d'eau en présence de la phénolphtaléine.

Essai qualitatif de la phénacétine, de l'aspirine et du salophène,

Par M. Repiton.

La pharmacodynamie s'est enrichie de ces trois produits, dont l'emploi est fréquent. Nous croyons rendre service aux chimistes en leur indiquant un moyen simple, rapide et précis de les différencier.

1° La phénacétine a pour formule :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzH-COCH^3 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$$

elle contient le noyau acétique ;

2° L'aspirine a pour formule :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} O-CO.CH \\ COOH \end{matrix}$$

c'est un éther acétique de l'acide salicylique ;

3° Le salophène, qui a pour formule :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} OH \\ COOC^6H^4AzH.COCH^3 \end{matrix}$$

contient aussi le noyau acétique.

Donc, théoriquement, ces trois composés doivent, par destruction pyrogénée, dégager des vapeurs d'acide acétique.

Il sufira de jeter une pincée du produit sur une capsule de porcelaine chauffée au Bunsen pour reconnaître l'odeur de cet acide.

On saura donc, immédiatement, si l'on est en présence de la phénacétine ou de l'aspirine ou du salophène.

On les différenciera, aisément de la façon suivante :

Dissolution dans l'eau : La phénacétine est soluble dans la proportion de 1 p. 1,500; l'aspirine dans la proportion de 1 p. 100; il est donc facile de reconnaître, par l'insolubilité relative de la phénacétine et par la solubililité de l'aspirine, si l'on est en présence de l'une ou de l'autre.

Quand au salophène, ou le reconnaît à ce que les vapeurs acétiques sont mélangées à l'odeur caractéristique de l'essence de géranium (odeur du salol).

Unification des méthodes de dosage du lactose dans le lait,

Par M. G. Patein (1).

Tous les chimistes n'emploient pas le même procédé pour le dosage du lactose dans le lait; les uns ont recours au saccharimètre, les autres à la liqueur de Fehling ; les résultats sont exprimés tantôt en lactose anhydre, tantôt en lactose hydraté; l'agent de défécation varie également, tantôt acétate de plomb, tantôt nitrate mercurique. Il est encore une autre cause d'erreur: c'est le volume occupé dans le lait par les matières précipitées pendant la coagulation (beurre et caséine); car le dosage du lactose porte toujours sur une fraction du petit-lait, et c'est au litre de celui-ci que s'appliquent les chiffres obtenus. Pour avoir la teneur réelle du lait, il faudra donc, soit faire une correction, soit choisir un procédé dans lequel la teneur du liquide analysé soit la même que celle du lait. En effet, soit x le poids du lactose contenu dans un litre de lait; C le volume occupé par la partie coagulable (beurre et caséine); P le chiffre trouvé dans le dosage du lait non étendu, c'est-à-dire correspondant au lactose contenu dans un litre de petit-lait ; on a :

$$P = x \frac{1.000}{1.000 - C} \qquad (1)$$

Etendons le lait, en le coagulant, à un volume 10 fois plus fort;

(1) Communication faite au Congrès de Rome.

dans un litre de lait ainsi étendu et coagulé, on aura $\frac{x}{10}$ lactose, $\frac{C}{10}$ coagulum et $1.000 - \frac{C}{10}$ petit-lait ; celui-ci contiendra donc :

$$P' = \frac{x}{10} \times \frac{1.000}{1.000 - \frac{C}{10}}$$

et, comme le lait a été dilué au $\frac{1}{10}$, on a:

$$P' = x \frac{1.000}{1.000 - \frac{C}{10}} \qquad (2)$$

C'est-à-dire que P' est presque égal à x et la correction inutile. En effet, supposant un lait contenant 50 gr. de lactose par litre et dans lequel le beurre et la caséine occupent 40 cc. ; on aura, d'après ce qui précède :

$$P = 50 \times \frac{1.000}{960} = 52\text{gr}.08. \qquad (1)$$

$$P' = \frac{1.000}{996} = 50\text{gr}.20. \qquad (2)$$

En opérant sur le lait non dilué, on a un excès de 2gr.08, et la correction s'impose ; en opérant sur le lait dilué à dix fois son volume, l'excès n'est plus que de 0gr.20, et il n'y a plus lieu à correction. On se trouve dans ces conditions lorsqu'on mélange 10 cc. de lait avec 90 cc. d'une solution d'acide acétique à 2 p. 1.000. La liqueur filtrée contient le lactose au 1/10 et celui-ci sera dosé à la liqueur de Fehling ; cette liqueur est trop étendue pour l'examen polarimétrique.

Pour le dosage polarimétrique nous opérons de la façon suivante :

1° *Prise d'essai.* — Après avoir pris la densité du lait convenablement mélangé, on en prélève, d'une part, 10 cc., qui servent à déterminer l'extrait sec, et, d'autre part, 100 cc., qui sont versés dans une éprouvette ou un ballon jaugés.

2° *Coagulation.* — On l'obtient au moyen du réactif nitro-mercurique ; celui-ci se prépare de la façon suivante : on prend 220 gr. d'oxyde rouge de mercure, qu'on additionne de 300 à 400 gr. d'eau et de la quantité d'acide azotique nécessaire pour le dissoudre à l'aide d'une douce chaleur (de 180 à 190 cc.) ; après refroidissement, on ajoute quelques gouttes de lessive de soude, jusqu'à apparition d'un précipité jaunâtre ; on complète le volume d'un litre, et l'on filtre. 10 cc. de ce réactif sont ajoutés aux 100 cc. de lait

en agitant vivement; l'agitation est indispensable pour obtenir un mélange homogène ; on filtre ensuite. Nous nous sommes assuré que 10 cc. de réactif sont généralement suffisants pour précipiter toute la matière albuminoïde de 100 cc. de lait.

3° *Examen polarimétrique.* — Le liquide obtenu est absolument limpide ; on n'a qu'à en emplir un tube de 20 cent. de longueur, doublé de verre, et à le passer au saccharimètre ; le résultat obtenu, augmenté de 1/10, donne la teneur d'un litre de sérum en lactose anhydre, si l'on prend 1.96 comme coefficient du degré saccharimétrique ; on a la teneur en lactose hydraté si l'on prend 2.07. MM. Esbach et Denigès ayant démontré que, dans l'extrait sec, le lactose se trouve à l'état anhydre, c'est sous cette forme qu'il est préférable de l'exprimer.

Si l'on n'avait pas de tube doublé de verre, il suffirait d'agiter la solution avec 4 ou 5 gr. de zinc pulvérisé et de filtrer ensuite.

4° *Calcul de la richesse du lait en lactose.* — Ce calcul se fait en exprimant que le poids réel x, contenu dans un litre de lait, et le poids P, observé pour un litre de sérum, sont inversement proportionnels aux volumes de l'eau de ce lait et de son sérum.

Or, le volume de l'eau du lait est égal au chiffre de la densité exprimée par le poids du litre de ce lait, de laquelle on déduit l'extrait sec, soit D — E ; le volume de l'eau du sérum est égal à 1000 cc. moins le volume occupé par le poids P de lactose observé (en négligeant les sels), et ce dernier est égal à P × 0,605, le nombre 0,605 étant le coefficient de volume, c'est-à-dire la place qu'occupe dans une solution 1 gr. de lactose anhydre. On aura donc :

$$\frac{P}{x} = \frac{D - E}{1000 - 0{,}605\ P}$$

5° *Dosage par la liqueur de Fehling et le polarimètre sans correction.* — A. Mesurer 10 cc. de lait dans l'appareil Adam et procéder au dosage du beurre en recueillant, dans une éprouvette graduée de 50 cc., la couche aqueuse, qui constitue le petit-lait ;

B. Ajouter 5 cc. de réactif nitromercurique ; agiter vivement à plusieurs reprises et compléter avec de l'eau le volume de 50 cc. ;

C. Filtrer et examiner au polarimètre ; le résultat sera multiplié par 5 ;

D. Eliminer le mercure en agitant le liquide avec 2 à 3 gr. de poudre de zinc ; filtrer jusqu'à ce que le liquide soit parfaitement limpide ; l'additionner de lessive de soude jusqu'à réaction alcaline et redissoudre l'oxyde de zinc qui a pu se former d'abord ; ajouter de l'eau jusqu'à obtention du double du volume primitif du liquide, ce qui donnera un soluté correspondant à un dixième

de son volume de lait et dans lequel on dosera le lactose avec la liqueur de Fehling.

Conclusions. — 1° Il n'existe qu'une méthode de dosage du lactose applicable à tous les laits, c'est le dosage à la liqueur de Fehling, le lait étant étendu, pour la coagulation, à dix fois son volume, ce qui supprime les corrections ;

2° Le résultat sera exprimé en lactose anhydre ;

3° Pour le dosage polarimétrique, il faut déféquer le liquide avec le nitrate de mercure ; si l'on opère sur le petit-lait obtenu par la méthode Adam, il n'y a pas de correction ; si l'on opère sur le lait lui-même, on l'additionnera de 1/10 de son volume de réactif nitro-mercurique, et l'on appliquera notre formule de correction.

On prendra comme valeur du degré saccharimétrique 1gr.96 pour que le résultat soit exprimé en lactose anhydre.

Etude analytique sur la recherche et l'identification des révélateurs photographiques,

Par M. H. Cormimbœuf.

(Suite et fin) (1)

Détermination des révélateurs du tableau B.

On ajoute 20cc. d'eau au mélange primitivement obtenu, composé de 2gr. de produit et de 20cc. d'eau ; on agite, et l'on attend pendant une heure.

Sont entièrement ou presque entièrement dissous.	Ne se dissolvent pas ou se dissolvent peu.
—	—
Chlorhydrate de paraphénylène-diamine.	*Glycine.*
Hydroquinone blanche.	*Hydramine.*
— *jaune.*	*Paramidophénol* (base libre).
Iconogène.	*Paraphénylène-diamine.*
Métol.	*Métoquinone.*
B_1	B_2

ETUDE DU TABLEAU B_1.

Un peu de la solution obtenue est additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; on obtient :

Aucun précipité.	Un précipité.
—	—
Hydroquinone blanche.	*Iconogène.*
— *jaune.*	
Métol.	
Chlorhydrate de paraphénylène-diamine.	
H	

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 217.

Icanogène. — C'est le sel sodique de l'acide α-amido-β naphtol-β sulfonique ; sa formule est ; $C^{10}H^{5} \begin{cases} OH \\ SO^{3}Na \\ AzH^{2} \end{cases}$. Ce composé se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, blanche, dont la solution aqueuse donne, avec le carbonate de soude, une coloration jaune-verdâtre, qui ne change pas de teinte, même par une longue exposition à l'air.

L'acide nitrique en grand excès donne une liqueur jaune-orangé, et le sulfate ferreux une coloration violacée.

Etude du tableau H.

La solution, acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, est additionnée de chlorure de baryum ; on obtient :

Aucun précipité.	Un précipité.
Hydroquinone blanche. — *jaune.* *Chlorhydrate de paraphénylène-diamine* (1). H_1	*Métol.*

Métol. — Ce composé est le sulfate de méthylparamidophénol, dont la formule est $2\left(C^{6}H^{4} \begin{cases} OH \\ AzH(CH^{3}) \end{cases}\right) SO^{4}H^{2}$, qui se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, cristalline, assez soluble dans l'eau ; cette solution, mise en contact avec une solution de carbonate de soude, noircit très rapidement au contact de l'air.

Etude du tableau H_1.

La solution primitive, additionnée *d'un quart* de son volume d'acide nitrique à 36°, donne :

Une vive réaction, avec formation d'aiguilles vert-sombre.	Aucune réaction.
Hydroquinone blanche. — *jaune.* H_2	*Chlorhydrate de paraphénylène-diamine.*

Chlorhydrate de paraphénylène-diamine. — $C^{6}H^{4} \begin{cases} AzH^{2}.HCl \\ AzH^{2}.HCl \end{cases}$

(1) Quelquefois ce sel contient $SO^{4}O^{2}$ comme impureté et donne par conséquent un précipité avec $BaCl^{2}$, mais on ne pourra jamais confondre le métol avec le chlorhydrate de paraphénylène-diamine, car le premier est une poudre blanche, tandis que le second est une poudre brune, qui donne des solutions brun-rouge.

Ce sel se présente sous l'aspect d'une poudre brunâtre, qui se dissout assez facilement dans l'eau en donnant une solution brun-rougeâtre, qui, acidulée par AzO^3H, donne un abondant précipité blanc avec le nitrate d'argent.

ETUDE DU TABLEAU H_2.

La solution aqueuse primitive donne :

Aucune odeur.	Une odeur d'acide sulfureux.
—	—
Hydroquinone blanche.	*Hydroquinone jaune.*

Hydroquinone blanche. — C'est la paradioxybenzène $C^6H^4\langle{}^{OH}_{OH}$ qui se présente sous l'aspect d'aiguilles blanches, dont le point de fusion se rapproche de 170°.

Hydroquinone jaune. — C'est un composé sur lequel on ne trouve que de vagues renseignements, qui paraît être une combinaison d'acide sulfureux et d'hydroquinone, auquel quelques auteurs donnent la formule $3\left(C^6H^4\langle{}^{OH}_{OH}\right) SO^2$; ce composé se présente sous l'aspect d'aiguilles jaunes, qui se dissolvent dans l'eau en donnant une solution qui possède une odeur forte d'acide sulfureux. Son point de fusion est sensiblement le même que celui de l'hydroquinone blanche (172° au lieu de 170°). D'ailleurs, les propriétés chimiques et photographiques sont à peu près les mêmes que celles de l'hydroquinone ordinaire, en tenant compte cependant qu'il faut moins de cette dernière pour la préparation d'un même bain révélateur

ETUDE DU TABLEAU B_2.

La liqueur primitive est agitée, afin de mettre en suspension la partie insoluble, puis on prend quelques cc. de ce mélange trouble dans un tube à essai, et l'on porte à l'ébullition :

Se dissolvent.	Ne se dissout pas.
—	—
Paramidophénol. *Hydramine.* *Métoquinone.* *Paraphénylène-diamine.* K	*Glycine.*

Glycine. — C'est la para-oxyphénylglycine de formule :

$$C^6H^4\langle{}^{OH}_{AzH - CH^2 - CO.OH}$$

Si l'on ajoute du carbonate de soude à ce composé, qui se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline blanche, on obtient une solution complète incolore, qui ne brunit pas, même après avoir été exposée à l'air pendant longtemps. L'insolubilité dans l'eau et la propriété d'être soluble dans une solution de carbonate de soude et de ne pas noircir en présence de l'air sont des caractères spécifiques qui permettent d'identifier la glycine.

ETUDE DU TABLEAU K.

A une partie du mélange trouble primitif, on ajoute le *quart* de son volume d'acide nitrique à 36°; on obtient :

Une coloration violet-noir.	Pas de coloration violet-noir.
Paramidophénol.	*Hydramine.* *Métoquinone.* *Paraphénylène-diamine.* K_2

Paramidophénol. — Sa formule est : $C^6H^4 \langle {OH \atop AzH^2}$; il se présente généralement sous l'aspect d'une poudre blanc-jaunâtre, d'autres fois sous celle d'une poudre noire ; dans ce cas, l'acide nitrique ne donne pas une coloration *violet-noir*, mais plutôt une coloration brunâtre, et alors, pour identifier ce composé, on agite une petite quantité du produit dans une grande quantité d'eau, et, à cette solution étendue, on ajoute quelques gouttes de chlorure ferrique, qui donne une coloration *rouge-violacé* parfaitement visible, tout comme le paramidophénol non altéré et par conséquent non noirci.

ETUDE DU TABLEAU K_2.

0gr.25 du produit sec sont traités par 5 cc. d'alcool à 90° ; on obtient une :

Solution complète.	Solution très incomplète.
Métoquinone. *Paraphénylène-diamine.* L	*Hydramine.*

Hydramine. — C'est une combinaison d'hydroquinone et de paraphénylène-diamine : $C^6H^4 \langle {OH \atop OH} + C^6H^4 \langle {AzH^2 \atop AzH^2}$.

ETUDE DU TABLEAU L.

Le mélange trouble primitif, additionné de son volume d'une solution de carbonate de soude :

Noircit rapidement.	Ne noircit pas.
—	—
Métoquinone.	*Paraphénylène-diamine.*

Métoquinone. — C'est une combinaison de métol (base) avec l'hydroquinone $\left(C^6H^4 \left\langle {OH \atop AzH(CH^3)} \right. \right)^2 + C^6H^4\,(OH)^2$; ce composé se présente sous l'aspect d'une poudre **blanche légèrement rosée,** qui fond à 135°.

Paraphénylène-diamine. — Sa formule est : $C^6H^4 \left\langle {AzH^2 \atop AzH^2} \right.$; elle se présente sous l'aspect de masses brunâtres ou sous celui de petites lamelles noires-brunâtres très légères, qui fondent à 140° ; les solutions aqueuses ou alcooliques de ce composé sont toujours fortement colorées en rouge-brunâtre.

Au moment de l'impression de cette note, un nouveau révélateur vient de faire son apparition sur le marché sous le nom d'*Adilol* ; ce composé, qui est formé de sulfate de monométhylparamidophénol (métol) et de sulfate de paramidophénol, donne les réactions propres à ces deux composés, à savoir un précipité de sulfate de baryum lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à la solution du sel acidulé par HCl ; une coloration brune de la solution produite par l'addition de carbonate de soude (caractères du métol) ; une coloration violette par addition de quelques gouttes d'AzO^3H à la solution aqueuse et une coloration d'un beau bleu-violet presque instantanée par addition d'une goutte de perchlorure de fer (caractères du paramidophénol).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Bitartrate de potasse étalon. — M. P. CARLES (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er avril 1907). — Pour doser l'acide tartrique des dérivés tartriques vendus dans le commerce, on transforme cet acide tartrique en bitartrate de potasse, et l'on dose ce bitartrate de potasse à l'aide d'une solution de soude caustique qu'on a préalablement titrée à l'aide du bitartrate de potasse pur.

Il arrive quelquefois que les chimistes ne sont pas d'accord sur les résultats obtenus par eux; le plus souvent, les écarts résultent de ce que le bitartrate de potasse qui a servi à titrer la liqueur alcaline n'est pas complètement pur. Ce bitartrate est le plus souvent préparé en partant du bitartrate de potasse riche du commerce, qui titre 99 p. 100 et dont on enlève le tartrate de chaux qui le souille en le faisant digérer dans HCl dilué et en enlevant ensuite cet acide par l'eau distillée ; or, le bitartrate de potasse obtenu par ce procédé ne titre pas plus de 99,35 p. 100.

M. Carles propose de préparer synthétiquement le bitartrate de potasse étalon destiné au titrage de la liqueur alcaline; il prend 100 gr. d'acide tartrique très blanc, en choisissant les cristaux petits et réguliers ; il le dissout dans un litre d'eau bouillante ; il filtre si c'est nécessaire, et il divise la solution en deux parties égales; il ajoute à l'une de ces portions, qui doit être très chaude, une solution aqueuse faite à froid et filtrée de carbonate de potasse ; il agite pendant les affusions de la solution de carbonate de potasse, et il arrête ces affusions dès que cesse l'effervescence; il ajoute alors à la solution de tartrate neutre de potasse la deuxième moitié de la solution d'acide tartrique, qui convertit le tartrate neutre en bitartrate de potasse; après refroidissement, il décante et il lave à l'eau distillée tiède ; le sel desséché est pur, mais il est hygrométrique ; pour remédier à cet inconvénient, M. Carles le fait redissoudre dans l'eau bouillante ; il introduit la solution dans des capsules de porcelaine; le lendemain, il sépare les eaux-mères ; il écrase les plus gros cristaux; il les lave à l'eau distillée; il les égoutte et les fait sécher jusqu'à poids constant.

Dosage de la morphine dans l'opium. — M. PICARD (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'août 1906). — Dans un long mémoire, M. Picard énumère les divers procédés qui ont été successivement proposés pour le dosage de la morphine dans l'opium. Il en examine deux plus particulièrement : celui de M. Léger à l'ammoniaque, et celui de M. Petit à la chaux. Après avoir expérimenté ces deux procédés, il a constaté que le procédé de M. Léger donne une morphine blanche, mais les résultats sont trop faibles. Le procédé de M. Petit donne des résultats plus élevés, mais la morphine est colorée et contient beaucoup d'impuretés. On peut, d'après M. Picard, obtenir avec le procédé de M. Léger, en le modifiant, des chiffres comparables à ceux obtenus par le procédé de M. Petit. Voici comment il propose d'opérer :

On prend 6 gr. d'opium séché à 60° et en poudre (obtenue avec le tamis n° 120) et 48 cc. d'eau de chaux officinale; on triture cette poudre avec un peu d'eau de chaux ; on fait une masse molle, qu'on agite énergiquement et qu'on délaie avec le reste

de l'eau de chaux ; on laisse cette bouillie pendant deux heures dans le mortier recouvert, en ayant soin d'agiter de temps en temps ; on ajoute alors 0 gr. 50 de salicylate de soude, et l'on agite avec un pilon ; on passe avec expression sur une toile solide, et l'on filtre en couvrant l'entonnoir ; on prend 36 cc. du filtratum, qu'on additionne de 4 cc. d'éther ; on neutralise la liqueur en versant goutte à goutte de la solution officinale d'ammoniaque et en se servant de papier de tournesol comme indicateur ; le virage du tournesol obtenu, on ajoute encore 6 gouttes d'ammoniaque ; on ferme le flacon ; on agite pendant dix minutes, et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures ; on décante sur deux filtres équilibrés, placés l'un dans l'autre, et l'on réunit la morphine sur le filtre ; on enlève avec 8 cc. d'eau les cristaux de morphine restés dans le flacon ; on ferme la douille de l'entonnoir avec un tube de caoutchouc de 20 centimètres de longueur et une pince ; on remplit le filtre d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'éther ; on laisse couler au bout de 5 minutes, et l'on renouvelle le lavage ; on dessèche à l'étuve à 100°, et l'on pèse en lieu sec après refroidissement. Pour correction facultative, on lave le filtre et le précipité avec 20 cc. de benzine, dans le but d'enlever la narcotine, et l'on dessèche de nouveau (la perte de poids du précipité ne dépasse jamais 2 centigr.).

Le procédé à la chaux de M. Petit peut, lui aussi, être employé en lui faisant subir quelques modifications ; mais M. Picard préfère le procédé précédent. Voici, d'ailleurs, en quoi consiste le procédé modifié qu'il propose :

On prend 7 gr. 50 de poudre d'opium séché à 60° et pulvérisé, puis passé au tamis n° 120 ; on la triture au mortier avec 5 gr. de chaux éteinte et 10 cc. d'eau distillée ; on délaie avec 65 cc. d'eau, et on laisse en contact pendant deux heures dans le mortier couvert ; on passe avec expression sur une toile, et l'on filtre ; on prend 53 cc. de filtratum dans un flacon de 100 cc. ; on ajoute 5 cc. d'alcool à 90° et 15 cc. d'éther ; on agite le flacon par balancements circulaires, et l'on y ajoute 1 cc. de chlorhydrate d'ammoniaque ; après un repos de vingt-quatre heures, on décante, sur deux filtres équilibrés, placés l'un dans l'autre, la couche éthérée d'abord au moyen d'un tube effilé ; on lave la couche aqueuse avec 15 cc. d'éther ; on décante, et l'on tient l'entonnoir couvert pendant la filtration ; on décante la solution aqueuse restée dans le flacon, en entraînant les cristaux de morphine ; les eaux-mères écoulées, on lave le flacon avec 10 cc. d'eau ; on détache à l'aide d'une baguette de verre les cristaux adhérents aux parois du flacon, et l'on réunit les cristaux sur le filtre ; on les lave deux fois à l'eau distillée, en procédant comme il a été dit dans le procédé de M. Léger ; on porte l'entonnoir et le filtre à l'étuve à 100°, et l'on dessèche pendant 2 heures ; on

lave le précipité avec 10 à 15 cc. de chloroforme lavé à l'eau, après avoir humecté avec quelques gouttes d'éther; on dessèche et l'on pèse.

Dosage de l'alcali total et de l'alcali libre dans les savons. — M. GRÉLOT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de février 1907).— Pour doser l'alcali total dans les savons, on a utilisé plusieurs méthodes, dont l'une consiste à faire un titrage alcalimétrique sur les cendres de 10 gr. de savon ; ce procédé est exact, mais long.

Un autre consiste à déplacer les acides gras du savon par SO^4H^2 en excès, à évaporer à siccité la liqueur aqueuse et à peser le sulfate alcalin formé.

Une troisième méthode, dite méthode Pinchon, plus ou moins modifiée, qui est la plus employée, consiste à dissoudre 2 gr. de savon dans 50 à 60 cc. d'eau chaude ; on déplace les acides gras dans une boule à décantation par un excès de SO^4H^2 ou d'HCl dont on connaît le volume ; on agite avec de l'éther, et. dans la liqueur aqueuse, additionnée des eaux de lavage de l'éther, on dose l'excès d'acide par une solution correspondante de soude ou de potasse, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur.

Ce procédé, très exact, permet de doser les acides gras totaux ; pour cela. on recueille la liqueur éthérée, qu'on évapore dans une capsule de porcelaine à l'étuve à 95°, jusqu'à poids constant.

Si l'on se contente, comme le recommandent certains auteurs, de traiter la solution aqueuse de savon par un excès d'un acide minéral et de recueillir, après refroidissement, le gâteau d'acides gras qui surnage, on perd une certaine quantité d'acides gras solubles qui, cependant, doivent compter avec les acides gras totaux du savon examiné.

Lorsqu'on se borne à doser l'alcali total, M. Grélot propose d'opérer d'après le procédé suivant, qui est simple et rapide, puisqu'il supprime une des liqueurs titrées et l'emploi de l'éther : on dissout 2 gr. de savon dans 100 cc. environ d'eau bouillante ; on ajoute 5 à 6 gouttes de solution aqueuse à 1 p. 100 de rouge-Congo (qui vire au bleu avec les acides minéraux, non avec les acides organiques) ; on ajoute goutte à goutte une solution N/2 de SO^4H^2 ou d'HCl, en ayant soin de maintenir la solution savonneuse à une température de 70 à 80° ; l'alcali non combiné est d'abord saturé, puis le savon est décomposé, et l'on ajoute la solution acide jusqu'à virage au bleu-violacé.

Quant au titrage de l'alcali libre, il existe un ancien procédé consistant à traiter la solution aqueuse de savon par un excès de chlorure de sodium ; le savon surnageant est jeté sur un filtre, lavé

…ution salée qu'on
de l'eau de chaux ; on laisse cette b… …rdinaire.
dans le mortier recouvert, en a… …consistant à dissoudre
temps ; on ajoute alors 0 gr… …à 90°, à ajouter 20cc.
agite avec un pilon ; o… …ement décinormale (28gr.2
solide, et l'on filtre en… …chauffer pendant une demi-
filtratum, qu'on ad… …ant ascendant ; on opère com-
liqueur en versan… …même solution d'acide oléique
d'ammoniaque et… …à 90° ; on titre dans les deux vases
indicateur ; le… …solution de potasse N/10 ; la différence
6 gouttes d'a… …de potasse employée indique la quantité
dix minute… …2 gr. de savon.
on décant… …ne donne que l'alcali non combiné en bloc ; de
et l'on r… …on est obligé de filtrer la solution alcoolique de savon
d'eau l… …corps étrangers insolubles qui peuvent s'y trouver,
la do… …des carbonates, qui sont insolubles dans l'alcool à 90°
tim… …qui restent sur le filtre ; le résultat obtenu est alors trop faible.
dis… Il est plus simple de titrer directement l'alcali libre total, non
c… dans une solution alcoolique, mais dans une solution aqueuse

de savon, en se servant d'une solution décinormale de SO^4H^2, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur. En opérant ainsi, M. Grélot a obtenu le même résultat qu'avec la méthode de M. Telle.

La méthode suivante, qui a été proposée par M. Bohrisch, donne des résultats exacts et permet de doser à part l'alcali libre et l'alcali carbonaté, dont la somme représente l'alcali libre total : on prend 5 gr. de savon (30 gr. s'il s'agit d'un savon mou), qu'on dissout dans l'alcool absolu ; on filtre sur un filtre sans plis ; on lave à l'alcool absolu, et l'on dissout le résidu sur filtre dans un peu d'eau distillée, à laquelle on ajoute ensuite 50cc. de solution décinormale de SO^4H^2, dont on titre l'excès par une solution N/2 de potasse ; on exprime le résultat en carbonate de potasse ou de soude. D'autre part, dans la solution alcoolique, on titre directement l'alcali libre par la méthode ordinaire.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage et séparation du glucinium. — MM. C. L. PARSONS et S. K. BARNES (*Journ. of amer. chem. Society*, 1906, p. 1589). — On éprouve quelques difficultés pour séparer le glucinium des autres éléments, à l'exception du fer et de l'alumine. Il peut être

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 367.

séparé quantitativement des deux corps grâce à la propriété qu'il possède d'être soluble lorsqu'il est à l'état d'oxyde hydraté dans une solution bouillante de bicarbonate de soude à 10 p. 100. Le mélange des hydroxydes obtenu par la méthode habituelle est dissous dans HCl, et cette solution est neutralisée aussi exactement que possible, puis portée à l'ébullition ; on y ajoute alors une solution presque bouillante de bicarbonate de soude en quantité suffisante pour que le mélange en contienne approximativement 10 p. 100 ; le tout est maintenu à l'ébullition pendant une minute et demie, puis on refroidit rapidement, et l'on filtre ; le précipité, recueilli sur le filtre, est redissous dans HCl, et la solution est traitée une seconde fois comme ci-dessus, puis filtrée ; après lavage du précipité à l'eau chaude, les filtrata et les eaux de lavage sont réunis, puis acidifiés par HCl ; on porte à l'ébullition, afin de chasser CO^2, et le glucinium est précipité à l'état d'oxyde hydraté au moyen de l'ammoniaque. Cet oxyde hydraté est recueilli sur un filtre, lavé avec une solution d'acétate d'ammoniaque, puis séché, calciné et pesé.

L'oxyde hydraté de glucinium doit être lavé avec de l'eau contenant un électrolyte, pour éviter qu'il traverse le filtre. CO^2 n'est pas chassé très rapidement de la solution de bicarbonate de sodium lorsqu'on n'atteint pas tout à fait l'ébullition de la solution ; c'est pourquoi il ne faut pas prolonger celle-ci plus longtemps que le temps indiqué. H. C.

Dosage volumétrique de l'étain. — MM. DARROCH et MEIKLEJOHN (*Annales de pharmacie de Louvain* de juillet 1906). — Le dosage de l'étain dans les minerais présente des difficultés à cause de l'insolubilité de l'oxyde ; le meilleur procédé consiste à transformer l'oxyde en stannate de soude par fusion avec le peroxyde de sodium et à doser volumétriquement à l'aide du chlorure ferrique.

Voici comment opèrent les auteurs : ils fondent dans un creuset de nickel 0gr.50 de minerai avec 3 à 10 gr. de peroxyde de sodium ; après fusion, ils traitent le mélange par l'eau à l'ébullition ; ils transvasent sans filtrer ; l'étain est dissous ; le cuivre, le plomb et le fer sont insolubilisés ; ils ajoutent du zinc pur, sur lequel se précipite l'étain ; ils traitent par HCl, jusqu'à dissolution, le zinc et le précipité dont il est recouvert ; ils filtrent, et ils dosent l'étain à l'aide d'une solution de chlorure ferrique ; les dernières additions doivent être faites avec précaution, jusqu'à persistance de coloration jaune ; pour plus d'exactitude, on peut recourir au procédé à la touche avec le sulfocyanure d'ammonium.

La liqueur titrée de chlorure ferrique doit être telle que 1 cc. précipite environ 3 milligr. d'étain pur.

Si le minerai contient de l'arsenic, du bismuth, de l'antimoine

et du cuivre, on précipite au préalable ces métaux par le fer ; on filtre, et l'on précipite par le zinc.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique dans les eaux. — M. Dr A. KOMAROWSKI (*Chemiker Zeit.*, 1907, p. 498). — Pour doser SO^4H^2 dans les eaux, l'auteur préconise la méthode au chromate en se servant des réactifs suivants :

1° Chromate de baryte pur, exempt de sels alcalins, de sels de baryte solubles et de carbonate de baryte ;

2° Une solution d'hyposulfite de soude, obtenue en dissolvant 9gr.4 environ de ce sel dans 1 litre d'eau distillée ; on titre ensuite cette solution, et on l'étend de manière qu'elle corresponde à la solution suivante :

3° Une solution de bichromate de potasse. On pèse 1gr.839 de ce sel fondu, qu'on dissout dans 1 litre d'eau distillée. Avec cette solution, on détermine le titre de la solution d'hyposulfite de soude ; 1 cc. de cette dernière solution doit correspondre à 1cc. de la solution de bichromate de potasse ;

4° Une solution d'HCl, renfermant de 10 à 15 p. 100 d'HCl ;

5° AzH^3 étendu.

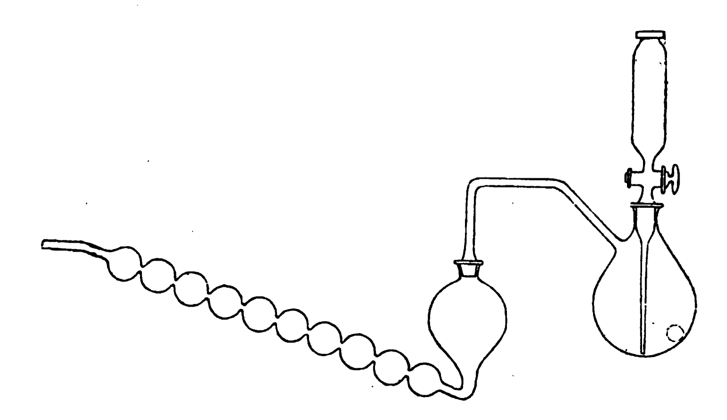
Le chromate de baryte étant un peu soluble dans l'eau neutre ou un peu alcaline, on tient compte de cette solubilité pour corriger le résultat (la quantité de chromate de baryte dissoute correspond à 0cc.3 de la solution d'hyposulfite).

Pour s'assurer de l'exactitude de la méthode, l'auteur a fait l'essai suivant : il a dissous 2gr.1263 de sulfate de potasse desséché dans 1 litre d'eau ; il a prélevé 200 cc. de cette solution, à laquelle il a ajouté 1 cc. d'HCl et très peu de chromate de baryte ; il a porté cette solution à l'ébullition pendant 5 minutes ; après refroidissement, il a neutralisé avec l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline ; il a filtré sur filtre à plis n° 602 de Schleicher et Schüll ; il a prélevé 100 cc. du filtratum, qu'il a introduit dans une fiole munie d'un bouchon rodé ; il a ajouté un excès d'iodure de potassium et 5 cc. d'HCl concentré ; au bout de 20 minutes environ, il a titré à l'aide de l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté. Du nombre de cc. d'hyposulfite employé il a retranché 0 cc.3. Le chiffre obtenu, multiplié par 10, a donné la teneur en milligr. de SO^4H^2 dans 1 litre d'eau.

Pour doser SO^4H^2 dans les eaux, on opère absolument de la même façon. L. G.

Dosage iodométrique des acides chromique et chlorique et des bioxydes de manganèse et de plomb. — M. V. FARSÖE (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 308). — Pour le dosage du bioxyde de manganèse et des chromates, on emploie généralement la méthode de Bunsen. Cette

méthode donne des très bons résultats, mais on a une certaine difficulté pour faire absorber complètement le chlore. Un autre inconvénient de cette méthode consiste en ce qu'on ne peut pas doser les chlorates ou les chromates en solution étendue. La méthode indiquée par l'auteur évite ces inconvénients.



Pour la distillation, on emploie un mélange de KBr et de SO^4H^2 étendus. Le produit à essayer est mélangé avec 1 à 2 gr. de KBr et 140 cc. de SO^4H^2 dilué (20 cc. de SO^4H^2 pour 80 cc. d'eau) ; le brome mis en liberté est absorbé par une solution d'iodure de potassium, et l'iode mis en liberté est titré avec une solution d'hyposulfite de soude.

Pendant l'opération, on fait passer un courant de CO^2 dans le ballon. L'appareil ci-dessus est tout à fait pratique pour ce genre de distillation. La durée totale de la distillation est de 15 à 20 minutes. L. G.

Dosage des iodures en présence des bromures et des chlorures. — M. RIEGLER (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 315). — Le principe de la méthode repose sur les données suivantes :

1° Les iodures en solution alcaline sont transformés en iodates par le permanganate de potasse

$$KI + 2MnO^4K + H^2O = IO^3K + 2KOH + 2MnO^2$$

2° En traitant les iodates par le sulfate d'hydrazine, ce sel est décomposé avec dégagement d'azote

$$2IO^3K + 3SO^4H^2\ Az^2H^4 = SO^4K^2 + 2SO^4H^2 + 2KI + 6H^2O + 3Az^2$$

On peut donc, en mesurant le volume d'azote obtenu, calculer la quantité d'iode. 1 miligr. d'azote correspond à 3milligr.94 de KI ou 3milligr.01 d'iode.

Mode opératoire. — La solution des iodures, bromures et chlorures, dont le volume ne doit pas être supérieur à 40 cc., est intro-

duite dans un bécher de 200 cc.; on porte à l'ébullition, et, de temps en temps, on ajoute un cristal de MnO^4K, jusqu'à ce que la coloration rouge persiste après une ébullition de 2 à 3 minutes; on retire du feu, et l'on ajoute un peu de sucre en poudre pour éliminer l'excès de permanganate de potasse ; on filtre pour enlever MnO^2 formé ; on lave, de façon que le filtratum ait un volume de 60 cc. ; on introduit ce filtratum dans une fiole de 150 cc., et l'on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 (1 : 5) jusqu'à réaction fortement acide ; on agite avec précaution, afin de chasser CO^2 ; on ferme la fiole avec un bouchon en caoutchouc ; on agite doucement plusieurs fois, pour faire partir CO^2. La solution d'iodates ainsi obtenue est traitée par 0gr.5 environ de sulfate d'hydrazine, et l'on recueille l'azote dégagé.

Le volume d'azote trouvé est transformé en poids et ce chiffre, multiplié par le facteur 3,94, donne KI ; multiplié par 3,01, il donne l'iode. L. G.

Dosage et séparation du cuivre des autres métaux, par précipitation du cuivre au moyen de l'acétylène. — MM. ERDMANN et O. MAKOWKA (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 128). — Si l'on introduit de l'acétylène purifié dans un sel de cuivre décoloré par le chlorhydrate d'hydroxylamine, il se sépare de l'acétylure de cuivre ($C^2H^2Cu^2O$). La précipitation du cuivre par l'acétylène peut être aussi effectuée en solution acétique ou tartrique.

Le précipité obtenu est filtré et lavé ; on l'introduit dans une capsule en porcelaine de 75 cc. environ, et l'on ajoute 10 à 15 cc. d'AzO^3H ($D = 1.15$) ; on chauffe légèrement au bain-marie ; lorsque la dissolution est obtenue, on ajoute 10 à 15 gouttes d'AzO^3H ($D = 1.52$) ; on évapore à siccité ; on calcine, et l'on pèse. Si le cuivre se trouve en présence de l'argent et du mercure, on précipite l'argent par HCl, et le mercure par l'acide phosphorique ; le filtratum est additionné de 10 cc d'AzH^3 ($D = 0.96$) et 1 cc. de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 p. 100 ; on fait ensuite passer un courant d'acétylène. La présence d'alcalis ou des sels de zinc ne gêne pas la précipitation.

Lorsque la solution renferme du cuivre, des métaux alcalino-terreux, du magnésium et du cadmium, on précipite le premier en solution acétique. Si la solution renferme du cuivre, de l'aluminium et du chrome, on l'additionne d'acide tartrique ; on ajoute de l'hydroxylamine et de l'ammoniaque ; le filtratum est évaporé ; on calcine avec le nitrate de potasse et le carbonate de soude, et l'on dose Al^2O^3 et Cr^2O^3 par les procédés habituels.

La séparation du cuivre, et du manganèse se fait en solution tartrique, celle du fer et du plomb en solution acétique ; celle du nickel et de l'arsenic en solution ammoniacale ; celle du cobalt en solution ammoniacale ou tartrique ; celle du bismuth et de l'étain en solution dans le tartrate d'ammoniaque.

Les auteurs préconisent le même procédé pour la précipitation du palladium à l'état d'acétylure. L. G.

Recherche du baryum, du strontium et du calcium. — M. STANLEY R. BENEDICT (*Chemical News*, 1907, p. 10). — La méthode décrite par M. Benedict présente les avantages suivants : 1° elle permet de séparer le baryum sans employer les chromates ou les bichromates, qui donnent des solutions colorées susceptibles de gêner l'identification du strontium ou du calcium ; 2° elle évite l'opération ennuyeuse de la filtration d'une solution contenant des sulfates précipités de baryum, de strontium ou de calcium ; 3° elle est très rapide, simple, et exacte. Les précipités qu'on obtient donnent par filtration une solution parfaitement limpide.

Les réactifs employés sont : 1° une solution saturée d'iodate de potassium ; 2° HCl dilué ; 3° oxalate d'ammoniaque ; 4° solution saturée de sulfate d'ammoniaque.

L'iodate de baryum est très peu soluble dans l'eau, mais il est pratiquement insoluble dans un excès de solution d'iodate de potassium de concentration convenable, même en présence d'une certaine quantité d'HCl. Le baryum est, de ce fait, complètement précipité de sa solution par un excès d'iodate de potasse en présence ou en l'absence d'HCl dilué ; le filtratum ne donne absolument aucun précipité par l'addition d'un sulfate ou d'un chromate en solution.

L'iodate de strontium est plus soluble dans l'eau que le sel correspondant de baryum. Tandis qu'un sel de baryum est complètement précipité d'une solution neutre ou légèrement ammoniacale par l'addition d'un grand excès de solution d'iodate de potassium, un sel de strontium ne se précipite au contraire que très lentement. D'un autre côté, l'iodate de strontium est entièrement soluble dans HCl dilué.

L'iodate de calcium est plus soluble que les iodates de baryum ou de strontium.

Les précipités obtenus par l'iodate de potassium dans une solution contenant les métaux précédents sont cristallins, ce qui permet de les filtrer avec la plus grande facilité.

Voici la marche analytique qu'on peut suivre :

Une portion de 2 à 3 cc. de la solution à essayer est acidifiée avec la moitié de son volume d'HCl 5N, et au liquide ainsi obtenu on ajoute son volume d'une solution saturée d'iodate de potassium ; si un précipité se forme *immédiatement*, c'est qu'il existe du baryum. Si aucun précipité ne se forme, c'est que le baryum est absent; si, au contraire, il se forme un précipité très lentement, c'est l'indice qu'il existe du baryum en petite quantité ou du strontium en quantité considérable. Dans quelques cas, la présence ou l'absence du baryum peut être confirmée par l'addition

de quelques gouttes d'une solution de bichromate à la solution primitive, mais cet essai est rarement nécessaire.

Lorsqu'on a établi la présence ou l'absence du baryum, la solution est agitée et abandonnée au repos pendant un quart ou une demi-minute. Le précipité est séparé par le filtre, et, à une portion du filtratum (mais pas aux premières portions filtrées), on ajoute un peu plus que son volume d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque; le mélange est porté à l'ébullition. Un précipité blanc permanent à l'ébullition indique la présence du strontium par la formation de sulfate de strontium.

A une autre portion de la solution primitive, on ajoute deux fois son volume d'une solution saturée d'iodate de potassium; on agite le mélange et on le laisse reposer pendant une demi-minute ou une minute, puis on filtre ; au filtratum on ajoute un peu d'oxalate d'ammoniaque ; la solution est portée à l'ébullition ; la formation à froid ou à chaud d'un précipité blanc d'oxalate de calcium indique la présence du calcium.

Les essais précédents s'appliquent à des solutions neutres ou légèrement ammoniacales de chlorures de calcium, de strontium où de baryum. Dans le cours d'une analyse qualitative, les précipités de carbonates doivent être dissous dans HCl dilué, et la solution obtenue doit être évaporée à siccité et chauffée légèrement pour chasser l'excès d'acide libre. Le résidu obtenu doit être dissous dans 6 à 10 cc. d'eau, et c'est cette solution qu'on emploie pour faire les essais décrits ci-dessus La portion qui est employée pour rechercher le calcium doit être traitée avec une goutte d'ammoniaque pour avoir une solution exempte d'acide libre.

La solution d'iodate de potassium employée comme réactif doit être saturée à froid ; pour cela, on prend un poids du sel sec égal à la quantité qu'il faudrait pour obtenir une solution N/2 ; on chauffe à l'ébullition le mélange d'eau et du sel, puis on laisse refroidir à la température ordinaire, en agitant de temps en temps.

Dans l'addition des réactifs, et particulièrement pour les solutions d'iodate de potassium et d'HCl, il est nécessaire de suivre à la lettre les indications données ci-dessus quant aux proportions à employer. Dans ces conditions, les résultats sont parfaitement exacts.

H. C.

Dosage du cadmium à l'état d'oxyde. — M. CH. FLORA (*Chemical News*, 1906, p. 305). — Le cadmium peut être dosé en convertissant son carbonate à l'état d'oxyde par simple calcination ; cet oxyde peut être soumis à une forte chaleur sans aucune perte par volatilisation ; mais, en présence d'une très faible quantité de matière charbonneuse, il est très facilement réduit à l'état métallique, et il est alors volatil à une haute température.

Aussi cette méthode de dosage est toujours sujette à erreurs lorsqu'on se trouve en présence de papier à filtrer. De nombreuses modifications ont été proposées pour éviter l'action réductrice du filtre, mais celles-ci, qui nécessitent des manipulations longues et ennuyeuses, n'ont pas donné de résultats suffisamment satisfaisants ; c'est pourquoi l'auteur, reprenant cette question, propose d'opérer de la manière suivante :

On dissout une quantité d'oxyde de cadmium d'environ 0 gr. 10, et la solution est étendue à 300 cc. avec de l'eau chaude ; on ajoute à celle-ci goutte à goutte une solution de carbonate de potasse à 10 p. 100, en agitant après chaque addition, et cela jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; on maintient le liquide à l'ébullition pendant 15 minutes ; le précipité devient cristallin et se dépose facilement ; on le filtre sur un creuset de Gooch contenant une couche d'amiante préalablement lavée à l'eau chaude, puis fortement calcinée ; le précipité de carbonate de cadmium, après lavage, est séché, puis calciné lentement sur un bec Bunsen ; finalement, la température est portée au rouge et maintenue aussi longtemps que le creuset ne perd plus de poids ; on pèse alors l'oxyde de cadmium. H. C.

Nouvelle méthode de dosage de l'acide tartrique. — MM. A.-C. CHAPMAN et PERCY WHITTERIDGE (*The Analyst*, 1907, p 163). — La méthode la plus ordinairement employée pour doser l'acide tartrique consiste à transformer celui-ci en bitartrate de potasse, puis à titrer ce dernier avec une solution alcaline. De nombreux procédés analytiques ont été décrits et recommandés pour rendre complète la précipitation du bitartrate de potasse. En 1902, MM. E.-B. et F.-B. Kenrick ont proposé, pour le dosage de l'acide tartrique, une méthode polarimétrique, mais celle-ci n'a aucune valeur en raison des nombreuses substances qui accompagnent souvent l'acide tartrique et qui exercent une action sur la lumière polarisée. Il y a quelque temps, Ley a proposé de doser l'acide tartrique en le précipant à l'état de sel de zinc, calcinant le précipité et pesant l'oxyde, ce qui permet de calculer l'acide tartrique. Cette méthode est également très critiquable.

Après avoir essayé de nombreux métaux, les auteurs ont trouvé que l'acide tartrique peut être précipité complètement d'une solution à l'état de sel de bismuth ; le tartrate bismuthique est complètement insoluble dans une solution étendue d'acide acétique ; 1 milligr. d'acide tartrique en solution dans 30 cc. d'eau donne un précipité nettement visible par l'addition du réactif bismuthique.

Les auteurs utilisent aussi la réaction que Péan de Saint-Gilles a signalée en 1859 et qui consiste en une oxydation de l'acide tartrique par le permanganate de potasse, en présence d'un

acide minéral ; les auteurs ont appliqué cette réaction au tartrate de bismuth.

Le réactif bismuthique est préparé en dissolvant 30 gr. de nitrate acide de bismuth dans 20 cc. d'acide acétique cristallisable et diluant à 300 cc. avec de l'eau. Si le réactif, au moment de sa dilution, précipite légèrement, on le filtre avant d'en faire usage.

Les solutions suivantes sont aussi nécessaires :

Acide sulfurique dilué. — Solution à 10 p. 100 en volume.

Permanganate de potasse. — Solution à 1 p. 100 de sel pur cristallisé.

Acide oxalique. — Solution contenant 19gr.9 d'acide cristallisé pur pour 1 litre d'eau.

Mode opératoire. — Un poids de la substance à analyser correspondant à environ 0gr.10 d'acide tartrique est exactement pesé, puis dissous dans 40 cc. d'eau ; cette solution doit être neutralisée par la potasse caustique, si elle est acide ; par l'acide acétique, si elle est alcaline ; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute 50 cc. du réactif bismuthique ; on agite pendant quelques minutes ; le précipité est filtré, lavé avec l'eau bouillante et redissous sur le filtre avec 20 cc. environ de SO^4H^2 à 10 p. 100 et chaud ; 30 cc. de la solution d'acide sulfurique sont employés à laver le filtre. La solution titrée de permanganate de potasse est versée dans la liqueur chaude jusqu'à ce qu'elle soit en très léger excès, et cet excès est titré avec l'acide oxalique.

En opérant de cette façon, il a été reconnu que 0gr.10 d'acide tartrique correspond à 14 cc. de solution de permanganate de potasse.

Des expériences ont été entreprises pour rechercher quels sont les acides organiques qui peuvent gêner cette méthode. Le citrate de bismuth est plus soluble dans l'acide acétique que le tartrate du même métal, mais la différence de solubilité ne permet pas la séparation des deux acides, et la méthode ne peut pas être appliquée au dosage des tartrates en présence des citrates.

L'acide oxalique et l'acide malique sont aussi précipités par le réactif bismuthique et agissent sur le permanganate de potasse. L'acide succinique est partiellement précipité, mais le permanganate n'a aucune action, ce qui permet de déterminer l'acide tartrique en présence de l'acide succinique.

Dans les vins, l'acide tartrique ne peut pas être dosé par la méthode au bismuth, car, en même temps que l'acide tartrique, il se précipite du tannin ou d'autres substances organiques, qui, agissant sur le permanganate de potasse, donnent un pourcentage trop élevé. Le sucre de canne, le dextrose et le levulose, lorsqu'ils sont présents avec l'acide tartrique, n'affectent pas l'exactitude de la méthode. H. C.

Dosage de l'indigotine. — M. W. POPPLEWELL BLOXAM (*Chemical News*, 1906, p. 149). — L'auteur a étudié les méthodes indiquées pour le dosage de l'indigotine. Il a cherché, en premier lieu, à préparer de l'indigotine pure devant servir de type ; deux procédés ont été employés dans ce but, dont le premier consistait à sublimer l'indigotine sous pression réduite ; le deuxième à recristalliser dans la nitrobenzine l'indigo « B. A. S. F. rein » ; en partant de ce dernier produit, les deux procédés donnaient un composé parfaitement convenable pour l'analyse.

La sulfonation de l'indigo et le titrage du composé sulfoné avec un réactif oxydant ou réducteur sont la base de toutes les méthodes pratiques de ce genre d'analyse.

Lorsqu'on oxyde, à l'aide du permanganate de potasse, le composé sulfoné qu'on obtient avec l'indigo brut, les résultats n'indiquent pas la teneur exacte en indigotine en raison de l'oxydation qui se produit aussi sur les impuretés contenues dans l'indigo. Deux réactifs ont été imaginés pour la précipitation de ces dernières : le chlorure de baryum et le carbonate de chaux ; mais ni l'un ni l'autre ne peut être employé ; quelques impuretés sont bien précipitées, mais il en reste d'autres en quantité trop importante pour donner un résultat exact, et, d'autre part, une certaine proportion d'indigotine est aussi précipitée.

La réduction de l'indigo sulfoné au moyen du trichlorure de titane, qui avait été recommandée par Knecht, ne donne pas davantage de bons résultats ; elle est cependant préférable à la méthode au permanganate, surtout pour l'indigo brut.

En présence de ces mauvais résultats, l'auteur a abandonné l'idée d'éliminer les impuretés de l'indigo.

Des résultats beaucoup plus exacts ont été obtenus en précipitant l'indigotine et laissant les impuretés dans la solution ; cette précipitation a été obtenue au moyen de l'acétate de potasse. La séparation quantitative de l'indigotine par cette méthode dépend surtout du degré de sulfonation de l'indigotine ; de nombreux essais ont été faits pour rechercher à quelle concentration l'acide sulfurique devait être employé, et aussi quelle devait être la durée de l'action de cet acide et à quelle température il convenait d'opérer.

Les conditions les plus favorables consistent à amener l'indigotine à l'état de composé tétrasulfoné ; on obtient dans ce cas par précipitation un produit nettement cristallin.

Si 1 gr. d'indigotine pure est sulfoné pendant 20 minutes à 98° avec SO^4H^2 fumant à 20 p. 100, le composé tétrasulfoné est obtenu sans aucune perte d'indigotine. Pour obtenir le même résultat avec un indigo brut, cette sulfonation doit être faite pendant 45 minutes avec SO^4H^2 à 25 p. 100. On opère comme suit :

100 cc. de la solution d'indigo à 1 p. 500 sont précipités par 100 cc. d'une solution aqueuse d'acétate de potassium à 450 gr.

par litre ; le mélange est chauffé jusqu'à dissolution complète, puis on le refroidit dans un courant d'eau froide, et finalement le récipient contenant le mélange est maintenu pendant une heure dans un bain réfrigérant composé de glace et d'eau ; le tétrasulfonate d'indigotine et de potassium est filtré sur un creuset de Gooch en employant le vide, et on le lave avec une solution isotonique d'acétate de potasse.

Le sel est ensuite dissous dans 200 cc. d'eau et titré à l'aide du permanganate de potasse ou du trichlorure de titane.

H. C.

Etude sur les antiseptiques ajoutés au lait pour sa conservation. — MM. H. DROOP RICHMOND et HOLL MILLER (*The Analyst*, 1907, p. 144). — PREMIÈRE PARTIE. — *Action des antiseptiques sur l'acidification du lait.* — La proportion d'acidité du lait est en fonction :

1° Du nombre et des espèces organiques qui produisent l'acidité ;

2° De l'intensité avec laquelle les organismes se multiplient pour produire l'acide lactique ou d'autres acides ;

3° De la nature et de la proportion des substances qui entravent le développement des organismes ou leur pouvoir de produire l'acide lactique ;

4° De la température.

Par de nombreuses expériences, les auteurs ont constaté que l'acidité du lait est fonction du temps et de la température, comme l'indique le tableau suivant :

Acidité développée dans le lait à 20°

Temps en heures.	15	20	25	30	35	40	45	50
Acidité	0,1	0 3	2,5	6,0	13,0	29,0	50,0	62,0
Temps en heures.	55	60	70	80	90	100	110	120
Acidité	70	74	79	82	85	88	91	93

L'acidité a été déterminée en titrant 10 cc. de lait avec une solution approximativement N/10 d'hydrate de strontiane en présence de la phénolphtaléine comme indicateur ; les résultats sont exprimés en cc. d'alcali normal et par litre de lait.

Les auteurs ont étudié l'influence de la température sur l'acidité développée dans le lait et ont reconnu que les effets de celle-ci paraissent réguliers entre 15 et 35° et que, pour une augmentation de 10°, la valeur du développement de l'acidité augmente de 2 fois 075.

Ils ont ensuite étudié les effets produits par les substances antiseptiques suivantes : acides aromatiques (acide salicylique, acide benzoïque, acide phtalique) ; composés phénoliques (β-napthol, abrastol ou β-napthol sulfonate de chaux, β-napthol sul-

fonate de sodium, résorcine, phloroglucine) ; substances basiques (cylline (1), celle-ci a été prise comme type); composés inorganiques (fluorure de sodium, fluorure acide de potassium, sulfite de soude neutre, métabisulfite de potassium, borates).

Ces substances ont été ajoutées au lait dans les proportions de 0,2, 0,1, 0,05 et 0,025 p. 100, et l'acidité a été déterminée à des intervalles réguliers.

Les composés antiseptiques qui ont eu un effet préservatif sont les suivants : benzoate de soude de formule suivante I et II, benzoate de potasse, β-napthol, salicylate de soude, métabisulfite de soude et divers mélanges de borates de formule I, II, III, IV et V.

Les benzoates avaient comme composition :

	Benzoate de soude formule I	Benzoate de soude formule II	Benzoate de potasse
	—	—	—
Acide benzoïque. . . .	78,9 p. 100	60,0 p. 100	75,3 p. 100
Carbonate de soude . .	--	17,7	—
Humidité.	5,1 —	12.0 —	0,45 —

Les mélanges de borates qui ont été employés avaient la composition centésimale suivante :

	I	II	III	IV	V
Na^2O	10,7	4,7	5,9	4,2	13,8
B^2O^3	57.7	57.4	49,8	57,2	49,1
Soit en BO^3H^3 . .	102,3	101,7	88,3	101,4	87,0

Le mélange I contenait un peu de saccharine.

Le mélange III contenait un peu de saccharine et 1 p. 100 d'acide salicylique.

Pour faire un essai comparatif concernant l'action conservatrice des divers composés essayés par eux, les auteurs ont ajouté 0,1 p. 100 de ces antiseptiques à du lait porté à la température de 30°, et voici les temps en heures au bout desquels le lait commençait à s'acidifier :

Acide borique. . .	10 heures	β-naphtol.	4 h. 1/2
— benzoïque. .	5 h. 1/2	Métabisulfite de potasse.	21 heures
— salicylique .	7 h 1/2		

Deuxième partie. — *Recherche et dosage des antiseptiques ajoutés au lait.* — Les seuls antiseptiques que, pratiquement, on puisse ajouter au lait sont : les borates, les benzoates, les salicylates et quelquefois, mais beaucoup plus rarement, le β-napthol. Le métabisulfite de potassium n'est probablement pas employé à cause de son goût désagréable, même en petite quantité.

(1) La cylline est une variété de créoline (*Note du traducteur*).

par litre; le mélange est chauffé jusqu'à dissolution ... ous
puis on le refroidit dans un courant d'eau froide, et ... ème,
récipient contenant le mélange est maintenu pend ... écelé.
dans un bain réfrigérant composé de glace et d' ... caséine
fonate d'indigotine et de potassium est filtré ... mélange
Gooch en employant le vide, et on le lave a ... orme; le
tonique d'acétate de potasse. ... quantité

Le sel est ensuite dissous dans 200 c ... goutte par
du permanganate de potasse ou du tric ... on obtient
... ie que con-
... er l'acide ben-

Etude sur les antiseptiq ... sa conservation. — MM. F ... MILLER (*The Analyst*, 1907 ... cipité de couleur cha-

Action des antiseptiques sur l' ... le magnésium, donne de la
d'acidité du lait est en for ...

1° Du nombre et des ... avec la chaux sodée et en calcinant
dité; ... inerte, on obtient de la benzine, dont

2° De l'intensité ... tique et qui peut être convertie en nitro-
pour produire l'ac ... caractéristique; cette nitrobenzine donne,

3° De la natur ... l'aniline, qui, condensée avec du β-naphtol
vent le dévelop ... aline, donne une coloration rouge;
duire l'acide ... porant la solution à siccité, en additionnant le

4° De la ... d'aniline et de 0 gr. 02 de chlorhydrate de rosa-

Par de ... chauffant pendant 20 minutes, on obtient une cou-
l'acidit ...
comp ... l'on évapore la solution à siccité et qu'on chauffe le
résidu avec SO^4H^2 et de l'acide gallique, il se forme de l'anthra-
T ... gallol. En rendant le mélange alcalin, il se produit une coloration
rouge, devenant brune.

Toutes ces réactions ont été obtenues par les auteurs avec des traces d'acide benzoïque, et ils ont pu retrouver 0,03 p. 100 d'acide benzoïque dans le lait, en opérant sur 50 cc.

Recherche du β-naphtol. — Les auteurs opèrent comme suit : ils préparent d'abord une solution de benzidine diazotée (1 gr. de benzidine, 1 gr. de nitrite de sodium, 4 cc. d'HCl concentré et 100 cc. d'eau), qu'ils neutralisent en employant la phénolphtaléine comme indicateur ; un peu de cette solution est ajoutée à quelques cc. de lait; s'il existe du β-napthol, il se produit une coloration rouge. L'alcalinité doit être évitée dans cette réaction, car le lait lui-même donne en solution alcaline une coloration rouge brun. On peut confirmer cet essai avec une solution de phénylhydrazine diazotée, laquelle produit, en solution alcaline, une coloration rouge, mais ne donne rien avec le lait.

Le β- naphtol peut aussi être extrait avec le chloroforme, et la

...on chloroformique, chauffée avec la potasse caustique pen-
...lques minutes, donne une coloration bleue, s'il existe du

...he des autres antiseptiques ne présente aucune dif-
...on connue. H. C.

...strophantine. — M. E.-W. MANN (*Phar-*
... II, p. 93).
...antus ont été étudiées.
...'origine inconnue.

...s avaient les caractéristiques suivantes :

	1	2	3	4
.	34,8 p. 100	37,76 p. 100	29,90 p. 100	35.01 p. 100
. .	0,9249	0,9278	0,9219	0,9230
...e libre.	7,55	6,84	14,34	5,17
...dice de saponification . .	192,6	189,7	190,5	191,3
Indice d'iode (18 heures).	100,07	99,4	99,7	93,3
Point de fusion des acides gras.	33°	33°	33°	29°

Les strophantines obtenues étaient cristallines, légèrement rougeâtres et déliquescentes. La solution alcoolique était dextrogyre.

	1	2	3	4
Rendement . .	7.27 p. 100	6,87 p. 100	3,69 p. 100	7,76 p. 100
Acide sulfurique à 80 p. 100. .	vert foncé	vert foncé	brun	brun
Strophantine dosée par la méthode à la strophantidine. .	9,36	8,92	7,36	3,88

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Les Nouveautés chimiques pour 1907, par C. Poulenc, docteur ès sciences. 1 vol. de 347 pages, avec 203 fig. (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 fr. — M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures. etc. Signalons en particulier une nouvelle balance permettant de déterminer la densité des corps solides et une nouvelle chambre noire pour projections, sans qu'il soit nécessaire de faire l'obscurité.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouve décrit l'appareil de d'Arsonval pour la distillation et la dessiccation dans le vide, basé sur l'utilisation de l'air ou de l'acide carbonique liquides; de nouveaux appareils à extraction, de nombreux types d'appareils pour la préparation des gaz.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général. On y trouve la description du nouveau transformateur électrolytique des courants alternatifs en courants redressés.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouve de nouveaux appareils pour l'analyse des laits et des vins.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont classés les appareils intéressant la bactériologie, où l'auteur décrit en particulier un nouvel appareil pour l'obtention industrielle des microorganismes cultivés.

L'analyse chimique en sucrerie et raffinerie de canne et de betterave, par Ch. Fribourg, chimiste à la Société des sucreries et raffineries d'Egypte. Préface de M. Pellet. 1 vol. de 390 pages, avec 51 fig. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 12 fr. 50. — Depuis quelques années, M. Fribourg s'occupe du contrôle chimique en sucrerie et raffinerie et, depuis six ans, il est chargé de la direction du Laboratoire de la sucrerie et raffinerie d'El Hawamdieh (Egypte), ce qui lui a donné souvent l'occasion de former des aides pour le seconder. Il s'est toujours efforcé de leur expliquer, sous la forme la plus simple, le détail des opérations chimiques qui leur étaient demandées. Ce nouvel ouvrage est un recueil de tous ces conseils et renseignements, ainsi que la description des méthodes à employer pour arriver facilement à l'analyse des produits sucrés provenant de la canne et de la betterave.

Dans la première partie, l'auteur fait un historique de la fabrication et du raffinage du sucre ; puis il décrit les méthodes générales de détermination des éléments principaux des matières sucrées (eaux et matières sèches, sucre, glucose, matières minérales).

La deuxième partie comprend l'application de ces méthodes générales aux différents produits, matières premières, jus, sirops, masses-cuites, sucres, égouts et mélasses qu'on rencontre en sucrerie et raffinerie.

Enfin, dans la troisième partie, il traite de l'analyse de différents produits qu'on a à examiner en sucrerie et en raffinerie, tels que calcaire, chaux, charbons, noir animal, bleu d'outremer, albumine de sang, engrais divers, etc., méthodes décrites simplement, de telle façon que les aides déjà un peu exercés à la pratique des manipulations puissent facilement arriver à les utiliser.

C'est, en résumé, un excellent livre, très pratique, que les nombreux intéressés consulteront utilement.

Les parfums, les médicaments et les produits photographiques, par A. Lignon, professeur à l'Ecole pratique de commerce de Narbonne et L. Blanc, pharmacien de 1re classe. 1 vol. de 96 pages, avec 19 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 1 fr. 50. — Les industries dont l'étude fait l'objet du volume publié par MM. Lignon et Blanc, ont une caractéristique commune : c'est d'être, pour une large part, tributaires de la chimie et de devoir aux progrès de cette science leur remarquable développement actuel.

Mais, quelle qu'ait été l'importance industrielle prise par les produits synthétiques, ils ne sont pas parvenus à supprimer l'emploi des produits naturels correspondants, auxquels continuent d'avoir recours la parfumerie et la pharmacie. Aussi les auteurs ont-ils étudié concurremment dans ce travail les substances fournies par la nature et celles qu'élabore l'industrie chimique.

En traitant des parfums, ils ont pu mettre ainsi en lumière non seulement les importantes conquêtes réalisées sous la poussée de la science chimique, mais encore les perfectionnements apportés dans ces dernières années à l'extraction des principes aromatiques contenus dans les végétaux.

En ce qui concerne les médicaments, MM. Lignon et Blanc ont passé une revue d'ensemble de tout ce qui relève du produit médicinal ; la condensation à laquelle le cadre de l'Encyclopédie les a obligés permet d'englober d'un regard rapide la variété et l'étendue considérables de la science pharmaceutique.

Quant aux produits usités en photographie, ce ne sont, à quelques rares exceptions près, que des composés préparés chimiquement ; les auteurs ont surtout insisté sur ceux dont l'emploi est spécial à la photographie ou qui trouvent un débouché relativement considérable dans la pratique de cet art (sels d'argent et d'or, révélateurs, etc.).

Enfin, au sujet de chacune des classes de substances, ils ont fourni des données permettant d'apprécier l'importance du mouvement commercial dont ces articles sont l'objet.

Fabrication des colles et gélatines, par J. Fritsch (Desforges, éditeur, 29, quai des Grands-Augustins, Paris (6e). Prix : 3 fr. 50. — Le volume que publie M. Fritsch est divisé en trois parties, dont la première est consacrée aux *colles d'origine animale* ; cette première partie comprend cinq chapitres, dont le premier traite de la gélatine ; dans les chapitres suivants, l'auteur passe en revue la fabrication de la colle d'os, la fabrication du phosphate de chaux, l'extraction de l'osséine, la fabrication de la colle de peau et de la colle de poisson ; on y trouve un aperçu théorique du collage et les procédés à employer pour l'essai des colles.

La deuxième partie a pour titre : *Matières adhésives d'origine végétale* (gomme arabique, amidon et dextrine).

Dans la troisième partie, l'auteur donne des *recettes de colles liquides et d'adhésifs divers* (colle liquide pour métaux, colle à bouche,

colle pour métaux, colle pour verre, bois, porcelaine, colle d'amidon, colle de caséine, etc.).

Nos lecteurs trouveront dans cet ouvrage d'utiles renseignements.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des matières grasses.

PROCÉDÉS ET RÉACTIFS GÉNÉRAUX. — DOSAGE DES ACIDES LIBRES DANS LES CORPS GRAS. — *Réactif* : solution alcoolique de potasse N/5. — Mesurer 200 cc. de la liqueur de potasse qui sert à déterminer l'indice de saponification (voir cet article), et y ajouter assez d'alcool à 90-95° centésimaux pour compléter un litre ; agiter pour rendre homogène et conserver dans un flacon bien bouché. Il peut arriver qu'avec le temps il se forme, au sein du liquide alcalin, un précipité blanc de carbonate de potasse. Il est alors de toute nécessité de jeter la liqueur sur un grand filtre à plis qu'on couvre d'une plaque de verre. On utilise seulement le liquide limpide ainsi obtenu.

Pratique de l'essai. — Introduire dans un vase en verre 20 cc. d'alcool amylique ou d'éther sulfurique, 5 à 10 gouttes d'une solution de phtaléine du phénol, puis goutte à goutte une solution alcoolique N/5 de potasse ou de soude, jusqu'à virage au rouge. Habituellement une seule goutte de liqueur alcaline produit ce résultat. Verser alors ce liquide dans un autre vase en verre, dans lequel on a préalablement placé 20 gr. du corps à essayer, et, la lessive alcoolique de potasse étant placée dans une burette graduée, la laisser couler goutte à goutte dans le corps gras, en agitant constamment, jusqu'à ce que la coloration rose produite persiste au moins une dizaine de secondes ; noter alors le volume de solution alcaline employée et en déduire l'acidité de l'huile, qu'on exprime ordinairement en acide oléique, bien qu'elle puisse être produite par d'autres acides. Comme le poids moléculaire de l'acide oléique est de 282, un litre de liqueur alcaline normale saturerait exactement 282 gr. d'acide oléique, donc 1 cc. de liqueur N/5 sature 282/5000 d'acide oléique. L'essai, étant effectué sur 20 gr., exige N cc. de cette liqueur ; pour 100 gr., il en aurait fallu 5 N, et, comme 1 cc. représente 282/5000 d'acide oléique, il en résulte que l'acidité de 100 gr. du produit essayé est exprimée, en acide oléique, par l'équation :

$$5\,N \times \frac{282}{5000} \text{ ou } N \times \frac{282}{1000} = 0{,}282\,N.$$

Les solutions alcooliques d'alcali variant facilement de titre, on ne cherche pas habituellement à avoir des liqueurs qui soient exactement N/5 ; on se contente d'en déterminer la teneur en alcali en les titrant avec une solution décinormale d'acide sulfurique.

Il est indispensable de reprendre le titre des liqueurs alcooliques chaque fois qu'on procède à des essais effectués à un ou deux jours d'intervalle et, *a fortiori*, lorsque le temps écoulé est plus long.

DÉTERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION OU DE KÖTTSTORFER. — Rappelons que l'indice de saponification est le nombre qui exprime la quantité de potasse KOH qui peut s'unir aux acides gras éthérifiés contenus dans 1 gr. de la substance essayée.

Réactifs : 1° Solution alcoolique de potasse, obtenue en agitant 80 gr. de potasse à l'alcool dans un litre d'alcool à 95° ; abandonner au repos pour permettre au carbonate de potasse de se déposer, puis filtrer sur un grand filtre à plis ; le liquide clair est titré, puis étendu d'alcool, de façon à contenir environ 56 gr. de KOH par litre ; conserver en flacon parfaitement clos ;

2° Solution aqueuse d'HCl décinormal ou à titre connu, préparée de la façon suivante : dissoudre 45 cc. d'HCl pur à 20-21° B dans un litre d'eau ; rendre parfaitement homogène et déterminer le titre au moyen d'une solution aqueuse normale de soude ou de potasse ; à cet effet, prélever 25 cc. de soude ou de potasse normale ; les placer dans un vase en verre avec quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis, la liqueur chlorhydrique étant placée dans une burette graduée, la laisser couler goutte à goutte, en agitant jusqu'à décoloration ; noter le nombre N de cc. employés à cet effet ; comme chaque cc. d'alcali représente 0 gr. 06 de KOH, 1 cc. de la solution acide $= \frac{1,4}{N}$ KOH.

Pratique de l'essai. — La matière grasse étant amenée à l'état de fusion ou étant naturellement fluide, l'aspirer dans un tube effilé et la laisser tomber dans une fiole d'Erlenmeyer d'une contenance de 250 cc. et tarée à l'avance ; en peser exactement 5 gr., ce qui s'obtient aisément par l'emploi du tube effilé et, au besoin, par l'usage d'une bande de papier à filtrer qu'on manœuvre de façon à absorber le produit employé en excès. On doit s'attacher à ne pas souiller les parois du vase.

Verser sur cette matière grasse 25 cc. de la solution alcoolique de potasse ; en même temps, placer dans une autre fiole, exactement semblable à celle qui contient la matière grasse, 25 cc. de la même solution alcoolique de potasse ; l'alcali doit, dans les deux cas, être mesuré avec la plus grande exactitude ; chauffer chacun de ces vases pendant un quart d'heure au réfrigérant à reflux ; si, par le refroidissement, la matière ainsi saponifiée se prenait en masse, il suffirait de la réchauffer pour la faire repasser à l'état liquide et permettre ainsi le titrage ; à cet effet, l'additionner d'une dizaine de gouttes d'une solution de phtaléine du phénol et, l'HCl titré étant contenu dans une burette graduée, le laisser tomber goutte à goutte dans le liquide, en ayant soin d'agiter continuellement, et cela jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse ; le virage est net ; noter le nombre M de cc. d'acide employé.

D'autre part, répéter exactement la même opération avec le flacon témoin, qui ne renferme que de la potasse ; comme précédemment, les additions d'acide ne se font qu'après avoir ajouté de la phtaléine du phénol et sont poursuivies jusqu'à décoloration, ce qui exige un volume V d'acide.

On en conclut que les 25 cc. de liqueur alcaline employés à la saponification pouvaient saturer V cc. de la liqueur titrée d'HCl et que, d'autre part, après la saponification, il reste une quantité d'alcali libre qui sature M cc. d'HCl.

La potasse employée à saturer les acides gras mis en liberté par la saponification est donc capable de saturer V — M cc. d'HCl, et, comme 1 cc. de celui-ci équivaut, d'après ce qui a été dit précédemment, à $\frac{1,4}{N}$ de potasse, la quantité de potasse saturée par les acides gras est :

$$(V - M) \times \frac{1,4}{N}.$$

Mais on a opéré sur 5 gr. de corps gras. Pour exprimer la quantité d'alcali qui aurait été employée pour 1 gr. de cette même matière, il faut diviser le nombre précédent par 5 : on a alors, pour l'indice de saponification ou de Köttstorfer, la valeur en gr. :

$$\frac{V - M}{5\,N} \times 1,4 ;$$

on doit l'exprimer en prenant le milligramme comme unité.

Remarques : 1° L'essai témoin doit être effectué pour chaque série d'essais ; mais il est bien entendu qu'un seul témoin suffit pour un nombre quelconque de déterminations effectuées en série ;

2° La saponification n'a lieu normalement que si la potasse employée est en excès notable ; tout essai dans lequel la neutralisation sera obtenue par une addition d'HCl titré inférieure à 2 cc. devra être recommencé.

Dosage des acides solubles. — Pour effectuer le dosage des acides solubles, on procède exactement comme pour la détermination de l'indice de Köttstorfer, de telle façon que, comme l'a indiqué M. Planchon, les deux essais peuvent être faits sur la même prise d'essai ; mais il faut employer un flacon d'Erlenmeyer de 200 à 250 cc., jaugé spécialement en y introduisant 150 cc. d'eau alcoolisée à 15 p. 100, chauffant à 50° et marquant soit à la pointe de diamant, soit par un trait de vernis, le niveau du liquide.

Pratique de l'essai. — Dans un vase ainsi jaugé et sec, introduire exactement 5 gr. du corps gras, 25 cc. de la solution alcoolique de potasse et effectuer la saponification comme il a été dit précédemment ; déterminer ensuite la quantité M d'HCl nécessaire pour faire disparaître la coloration rouge due à la phtaléine ; on connaît, d'autre part, le volume V d'HCl qui doit être employé pour saturer exactement 25 cc. de la solution de potasse chauffée dans les mêmes conditions ; après avoir noté le nombre M, qui servira uniquement au calcul de l'indice de Köttstorfer, continuer les affusions d'acide jusqu'à ce qu'on en ait employé exactement un volume V ; par suite, la potasse est entièrement neutralisée, et les acides gras sont mis en liberté ; les porter à la température de 50°, en y ajoutant assez d'eau bouillante pour affleurer au trait de jauge le niveau supérieur du liquide aqueux ; placer alors sur l'orifice du ballon une petite lame de caoutchouc, qu'on presse avec la paume de la main, et agiter vivement une centaine de fois ; les acides solubles se dissolvent dans l'eau, à l'exception d'une petite quantité, qui reste en solution dans les acides insolubles ; placer la fiole dans un courant d'eau froide jusqu'à solidification des acides sous forme de gâteau adhérent au

vase, dont on le détache en donnant avec le doigt un coup un peu sec sur les parois extérieures ; le liquide aqueux peut alors être décanté sur un grand filtre à plis ; prélever exactement 50 cc. du liquide filtré, clair ; les additionner de phtaléine du phénol et en déterminer l'acidité au moyen d'une liqueur aqueuse N/10 de soude ou de potasse dont on emploie A cc. Pour exprimer l'acidité en acide butyrique, multiplier par 0,528 le nombre A ainsi obtenu.

Détermination de l'indice d'iode. — *Réactifs* : 1° Solution d'iode : agiter fréquemment à froid 50 gr. d'iode bisublimé dans environ 700 à 800 cc. d'alcool à 95° ; la dissolution terminée, compléter un litre avec de l'alcool à 95° ; jeter sur un grand filtre à plis, afin d'en séparer les impuretés insolubles et conserver en un lieu obscur et en flacon bien clos ;

2° Solution de bichlorure de mercure : dissoudre 60 gr. de ce corps dans un litre d'alcool à 95° ;

3° Solution d'hyposulfite de soude à 24 gr.8 par litre ; l'hyposulfite employé doit être absolument neutre (dans le cas contraire, neutraliser exactement la solution préparée) ;

4° Solution aqueuse contenant par litre 9 à 10 gr. d'iodate de potasse ;

5° Solution à 200 gr. par litre environ d'iodure de potassium ;

6° Solution d'empois d'amidon obtenue en versant, sur 2 gr. d'amidon, 100 cc. d'eau distillée bouillante, agitant et filtrant ; cette solution s'altérant assez promptement, il est bon d'y ajouter quelques milligr. d'iodure de mercure, qui prolonge la durée de la conservation.

Toutes ces liqueurs doivent être conservées en flacons bien clos et à l'abri de la lumière. Seule la solution d'amidon peut rester à la lumière.

Pour l'essai, prendre exactement 0 gr.3 d'huile ou d'acide gras pour les produits siccatifs, et 0 gr.5 pour les substances non siccatives (1). La pesée s'effectue, soit dans un verre de montre taré, soit dans une petite nacelle en verre, qu'on trouve aujourd'hui chez les verriers et qu'on peut fabriquer soi-même en coupant une canne de verre suivant deux génératrices opposées et divisant les deux demi-cylindres ainsi obtenus en parties égales dont on relève les bords à la lampe d'émailleur ; la matière grasse liquide ou fondue est prélevée avec un tube effilé et placée dans le verre de montre ou la nacelle préalablement tarés ; en s'aidant d'une bande de papier à filtrer pour absorber l'excès de matière introduit, on arrive très aisément à peser au milligr. près avec rapidité ; lorsque la pesée a été effectuée dans une nacelle, on introduit celle-ci et son contenu dans un flacon d'environ 500 cc., pouvant se boucher à l'émeri, dans lequel on ajoute 15 cc. de chloroforme destiné à dissoudre le corps gras (pour les matières solides il faut agiter quelque temps) ; si, au contraire, la matière a été placée dans un verre de montre, on la chauffe lorsqu'elle n'est pas naturellement liquide et, au moyen de 15 à 20 cc. de chloroforme, on la fait passer intégralement dans le flacon de 500 cc. Dans tous les cas, placer en même temps une même quantité de chloroforme

(1) Ainsi que pour le saindoux. On prendra seulement 0 gr.4 pour les acides liquides du saindoux.

dans un autre flacon également de 500 cc., puis, dans chacun d'eux, verser exactement 20 cc. de la liqueur d'iode et 20 cc. de la liqueur de bichlorure de mercure : agiter, boucher les flacons, noter l'heure et abandonner pendant deux heures au repos ; au bout de ce temps, verser dans chacun de ces flacons 25 cc. de la liqueur d'iodure de potassium et agiter pendant une ou deux minutes ; cette agitation est indispensable si l'on veut éviter, lors de l'addition ultérieure d'eau, la formation d'iodure rouge de mercure, qu'on ne peut faire rentrer en dissolution ; verser d'un seul coup 100 cc. d'eau distillée et agiter pour rendre homogène ; il ne reste plus qu'à titrer l'iode resté libre ; à cet effet, la liqueur d'hyposulfite de soude étant contenue dans une burette graduée, la laisser couler goutte à goutte dans l'essai à titrer, en agitant sans cesse, et continuer les affusions jusqu'à ce que l'essai ne soit plus que légèrement coloré en jaune ; à ce moment, ajouter 5 à 10 cc. d'empois d'amidon, qui colorent la masse en vert, et continuer très soigneusement les affusions d'hyposulfite jusqu'à ce qu'une goutte de cette liqueur produise la décoloration de l'essai ; cette décoloration doit persister même par agitation ; noter, d'une part, le nombre N de cc. employés pour l'essai et, d'autre part, le volume V de la même liqueur employée pour le témoin. V — N représente, en cc. d'hyposulfite de soude, l'iode fixé par le corps gras.

Pour titrer l'hyposulfite de soude, placer 4 à 5 cc. de la solution d'iodure de potassium et 5 cc. de la solution d'iodate de potassium dans un vase en verre contenant 10 cc. d'eau ; y ajouter exactement 10 cc. d'une solution N/10 de SO^4H^2 et quelques cc. d'empois d'amidon ; dans la liqueur ainsi obtenue, verser goutte à goutte l'hyposulfite, en agitant constamment jusqu'à décoloration, et noter le volume A nécessaire pour produire ce résultat ; on en conclut que A = 10 cc. de liqueur N/10 = 0,127 d'iode ; donc 1 cc. d'hyposulfite $= \frac{0,127}{A}$ d'iode.

La matière grasse en essai, dont le poids est P (0gr.3 ou 0gr.5 suivant le cas) a donc absorbé :

$$(V - N) \times \frac{0,127}{A} \text{ d'iode ;}$$

100 gr. de ce même corps gras auraient absorbé :

$$(V - N) \times \frac{0,127}{A} \times \frac{100}{P} = 12,7 \frac{V - N}{A \times P} \text{ d'iode.}$$

Pour chaque série d'essais, il faut préparer un témoin, comme il vient d'être dit ; il est bon, en outre, de vérifier de temps à autre le titre de la liqueur d'hyposulfite de soude.

Remarque. — Le mélange de corps gras, de chloroforme, d'iode et de bichlorure doit rester homogène pendant toute la durée du contact (2 heures). S'il en était autrement, il faudrait augmenter la quantité de chloroforme jusqu'à ce que ce résultat soit atteint.

Dosage de l'acide arachidique et des acides non saturés (acides liquides ou acides fluides). — Procédé Renard, modifié par MM. Tortelli et Ruggieri. — Saponifier 20 gr. d'huile par 50 cc. d'une solution alcoolique de potasse à 120 gr. par litre, en chauffant au réfrigérant

ascendant ; ajouter au liquide quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis goutte à goutte juste assez d'acide acétique à 10 p. 100 pour faire disparaître la coloration rouge ; chauffer, d'autre part, dans une fiole conique de 500cc., 200cc. d'acétate de plomb à 10 p. 100 et 100cc. d'eau ; lorsque la masse est à l'ébullition, y verser en mince filet la totalité de la solution alcoolique de savon préparée précédemment et agiter sans cesse ; porter de suite la fiole conique sous un courant d'eau froide et l'y maintenir pendant dix minutes, en imprimant constamment au vase un mouvement de rotation ; laisser reposer et verser tout le liquide clair ; laver le savon trois fois de suite avec chaque fois 200cc. d'eau à 60-70° et laisser refroidir ; égoutter soigneusement ; dessécher au besoin le savon et le vase en les touchant avec du papier à filtrer, et verser, sur le savon de plomb ainsi lavé et adhérent aux parois du vase, 200 cc. d'éther fraîchement redistillé ; agiter ; fixer à un réfrigérant ascendant et chauffer au bain-marie, en maintenant l'éther à une douce ébullition pendant vingt minutes et en agitant de temps à autre pour détacher le savon des parois du vase.

Retirer la fiole et la mettre dans l'eau froide pendant une demi-heure ; filtrer alors la solution éthérée, en ayant soin d'entraîner aussi peu que possible de précipité ; reprendre par 100cc. de nouvel éther et répéter le chauffage au réfrigérant ascendant, puis le refroidissement dans l'eau ; décanter à nouveau l'éther sur le filtre qui a déjà servi à cet usage ; conserver ces liquides éthérés pour y doser les acides non saturés, en opérant comme il est dit plus loin, et, au moyen du nouvel éther, faire tomber le précipité sur le filtre ; laver à l'éther le flacon et le filtre, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide filtré ne laissent pour ainsi dire plus de résidu par évaporation, et, lorsque ce résultat est atteint, placer l'entonnoir et son filtre sur une boule à séparation ; crever le filtre et, avec de l'éther, en chasser le contenu dans la boule ; employer à cet effet 200cc. d'éther ; enlever le filtre et verser sur l'éther 150cc. d'HCl à 20 p. 100 ; agiter pour décomposer le savon et dissoudre dans l'éther les acides ainsi mis en liberté, puis laisser la couche éthérée devenir claire et évacuer la couche aqueuse sous-jacente, qui entraîne la plus grande partie du chlorure de plomb formé ; laver à nouveau avec 100cc. d'HCl à 20 p. 100 et effectuer au besoin un autre lavage, de façon à enlever tout le chlorure de plomb ; laver ensuite deux fois avec 100cc. d'eau distillée ; soutirer l'eau et jeter sur un petit filtre la liqueur éthérée, qu'on recueille dans une fiole conique ; laver le vase et l'entonnoir avec un peu d'éther, qu'on ajoute à la portion principale, et soumettre à la distillation pour chasser tout l'éther ; le résidu est composé d'acides gras solides ; verser dans le vase qui le renferme 100cc. d'alcool à 90° et une goutte d'HCl ; fermer le flacon avec un bouchon traversé par un thermomètre et chauffer, en agitant, jusqu'à 60° ; la dissolution étant ainsi obtenue, laisser refroidir pendant quatre heures ; jeter sur un filtre le précipité et l'y laver avec 30 cc. d'alcool à 90° employés en trois fois (10cc. chaque fois), puis à plusieurs reprises à l'alcool à 70° ; placer sous l'entonnoir un petit ballon de 250cc. et verser sur le filtre de l'alcool absolu bouillant, qui dissout le précipité ; en chasser l'alcool par distillation et reprendre le résidu par 100cc. d'alcool à 90° (sauf dans le cas où ce résidu est

très faible ; on se contente alors de 50 cc. d'alcool à 90°) ; chauffer au bain-marie à 60°, après avoir ajouté une goutte d'HCl pour éclaircir la liqueur ; laisser refroidir pendant quatre heures ; filtrer ; égoutter et laver trois fois avec 10 cc. d'alcool à 90°, puis avec de l'alcool à 70° ; le lavage est terminé dès que les liquides filtrés n'abandonnent plus rien lorsqu'on en évapore quelques gouttes sur un verre de montre. Grâce à ces deux cristallisations, les acides restés sur le filtre sont purs. Ils consistent en un mélange d'acide arachidique $C^{20}H^{40}O^{2}$ et d'acide lignocérinique $C^{24}H^{48}O^{2}$. Pour les doser, jeter sur le filtre de l'alcool absolu bouillant et recueillir les liquides dans une capsule tarée ; porter au bain-marie pour en éliminer tout l'alcool ; dessécher le résidu dans l'étuve à 100° et peser.

Prendre, au tube capillaire, le point de fusion de ces acides. Celui-ci doit être supérieur à 70° et généralement voisin de 74°.

Il faut, en plus, ajouter au poids trouvé celui des acides restés en solution dans l'alcool à 90° (il n'y a pas lieu de s'occuper de l'alcool à 70° dans lequel ils sont insolubles). A cet effet, il suffit d'évaluer le volume d'alcool à 90° employé ; 100 cc. de cet alcool dissolvent des quantités d'acides variables avec la température et leur proportion :

1° Si l'on a trouvé un poids variant de 2gr.07 à 0gr 5, il faut ajouter, pour 100 cc. d'alcool à 90° :

0gr.07 à 15°,
0gr.08 à 17°5,
0gr.09 à 20°.

2° Pour un poids variant de 0gr.47 à 0gr.17, il faut ajouter, pour 100 cc. d'alcool à 90° :

0gr.05 à 15°,
0gr.06 à 17°5,
0gr.07 à 20°.

3° Pour un poids inférieur à 0gr.05, il faudra ajouter, pour 100 cc. d'alcool à 90° :

0gr.031 à 15°
0gr.04 à 17°,5
0gr.045 à 20°.

Dosage des acides non saturés (acides liquides ou acides fluides). — Abandonner au repos pendant toute la nuit, dans un vase bien bouché et dans un courant d'eau froide, les liquides éthérés renfermant les sels de plomb solubles préparés dans l'opération précédente ; le lendemain, décanter sur un grand filtre à plis la plus grande partie de la liqueur éthérée limpide et la recevoir dans un entonnoir à décantation ; y ajouter 100 cc. d'HCl fait en ajoutant à une partie d'acide du commerce quatre parties d'eau ; boucher l'entonnoir et agiter pendant plusieurs minutes ; abandonner au repos pour permettre la séparation de la couche éthérée, qui renferme les acides gras non saturés et qui se réunit à la partie supérieure ; soutirer alors la couche aqueuse inférieure ; agiter encore deux fois la liqueur éthérée avec de l'eau aiguisée d'HCl ; laisser reposer ; soutirer chaque fois la couche aqueuse ; finalement, jeter sur un filtre sec la solution éthérée, qu'on recueille dans une fiole conique ; relier celle-ci, d'une part, à un appareil producteur d'acide carbonique et, d'autre part, à un réfrigérant descendant, puis

chauffer au bain-marie; on élimine ainsi, à l'abri de l'air, tout l'éther, et il reste les acides liquides, qu'on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique; il ne reste plus qu'à les aspirer dans un tube effilé et à en peser 0gr.3 pour déterminer l'indice d'iode E, comme il vient d'être dit.

Si l'on connaît l'indice d'iode D des acides gras totaux de la matière essayée, le rapport $\frac{D}{E}$ indique la quantité d'acides liquides ou non saturés contenus dans 1 gr. des acides totaux; pour l'exprimer, par rapport à la graisse et non par rapport aux acides gras, il suffira de le multiplier par l'indice de Hehner des corps considérés et de le diviser par 100. Toutefois, la plupart des corps gras ayant un indice de Hehner voisin de 95,5, il suffit de multiplier par 0,955 pour avoir la teneur de la graisse en acides liquides. Bien entendu, on ne peut pas employer ce facteur pour les beurres de vache ou de coco, qui ont des indices de Hehner différents.

RECHERCHE DE L'HUILE DE COTON — PROCÉDÉ HALPHEN. — *Réactifs* : pulvériser du soufre en canon et en dissoudre 1 gr. dans 100 cc. de sulfure de carbone; mélanger avec 100 cc. d'alcool amylique.

Essai. — Dans un tube à essai, verser 1 cc. de l'huile à essayer et 2 cc. du réactif ci-dessus; l'immerger aux deux tiers dans un bain d'eau salée et chauffer à l'ébullition pendant une heure; au bout de ce temps, ajouter à nouveau 2 cc. de réactif et chauffer encore pendant 30 à 40 minutes; s'il s'est développé plus ou moins vite une coloration orangé ou rouge, la présence de l'huile de coton est démontrée; seules les huiles de capok et de baobab se comportent comme l'huile de coton. Leur présence dans l'huile d'olive comestible constitue une fraude au même titre qu'une addition d'huile de coton.

Il arrive, pour quelques mélanges contenant des huiles de coton auxquelles on a réservé un certain traitement, qu'il se développe non pas une coloration rouge franche, mais une teinte brune à fond orangé qui s'aperçoit encore bien en regardant le tube, placé sur un fond blanc, selon son axe; ce cas est rare; lorsqu'il se produit, si la teinte orangé existe, elle permet encore de conclure à la présence de l'huile de coton.

PROCÉDÉ BECCHI-MILLAU. — *Réactif* : solution d'azotate d'argent à 3 p. 100.

Dans une capsule de porcelaine de 250 cc., chauffer 15 cc. de matière grasse jusqu'à ce qu'un thermomètre, employé comme agitateur, marque 110°; retirer le thermomètre; le remplacer par un agitateur; verser lentement un mélange (rendu homogène par agitation préalable) de 10 cc. de soude caustique à 36° B, et de 10 cc. d'alcool à 90° et continuer à chauffer doucement, en agitant constamment, jusqu'à obtention d'un liquide limpide et homogène; ajouter alors 150 cc. d'eau distillée chaude et chauffer encore en agitant constamment, jusqu'à ce que la masse soit amenée à occuper la moitié du volume qu'elle avait avant l'addition d'eau; retirer du feu; additionner peu à peu de SO^4H^2 au dixième jusqu'à réaction légèrement acide, et, au moyen d'une cuiller en platine, en argent, en corne ou en celluloïd, recueillir 6 à 7 cc. de grumeaux pâteux que l'addition d'acide a séparés; placer ces acides gras dans un tube à essai de 2 centim.5 de diamètre sur 9 centim. de longueur et laver trois fois de suite avec 10 cc. d'eau

froide, qu'on décante chaque fois en retenant les acides dans le tube avec la cueiller; ajouter alors 15cc. d'alcool à 92° et agiter jusqu'à dissolution ; additionner le liquide de 2cc. du réactif argentique et chauffer le tube à essai au bain-marie, à l'abri de la lumière et à la température de 90°, jusqu'à ce que le tiers de son contenu ait distillé ; ramener au volume primitif par addition d'eau chaude et continuer à chauffer pendant quelques instants ; lorsque l'huile de coton est présente, elle fournit fréquemment, dans cet essai, des acides gras surnageant qui présentent la particularité d'être colorés en noir par l'argent métallique ; en l'absence d'huile de coton, ces mêmes acides ne sont pas colorés.

Remarque. — Il est essentiel d'éviter la fusion des acides gras hydratés, qui doivent être dissous dans l'alcool pour subir l'action du réactif argentique.

RECHERCHE DE L'HUILE DE SÉSAME. — PROCÉDÉ VILLAVECCHIA ET FABRIS. — *Réactifs* : Solution de 2 cc. de furfurol incolore et fraîchement distillé dans 100 cc. d'alcool à 90°-95° ; cette solution est stable.

Acide chlorhydrique pur à 20°-21° B.

Dans un tube à essais, verser 0cc.1 de la solution de furfurol, 10 cc. d'HCl et 10 cc. de l'huile à essayer ; boucher le tube et l'agiter vivement pendant une minute au moins ; si l'huile prend une coloration rouge, ou si, par le repos, l'acide séparé prend une coloration franchement rouge, cela indique la présence de l'huile de sésame.

(*A suivre*).

Arrêté ministériel retirant au Laboratoire municipal de Paris l'agrément de l'État. — Par arrêté du 13 juin 1907, le ministre de l'Agriculture et celui du Commerce ont abrogé l'arrêté antérieur par lequel ils avaient agréé le Laboratoire municipal de Paris comme pouvant être admis à procéder à l'analyse des échantillons prélevés dans le but d'assurer la répression des fraudes sur les vins, les matières alimentaires et les produits agricoles.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ilpeuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

ON DEMANDE pour tout de suite un chimiste rompu aux analyses alimentaires, principalement celles des vins. — Adresser offres au docteur Hubert, 3, avenue Saint-Saëns, Béziers.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essais sur la réduction du pentoxyde de vanadium,

Par M. B. Mdivani.

Dans le but de déterminer le poids atomique du vanadium par la méthode de Roscoë, j'ai fait quelques essais de réduction du pentoxyde de vanadium soit par l'oxyde de carbone, soit par l'acide cyanhydrique.

L'oxyde de carbone, en réduisant le pentoxyde de vanadium, se transforme en anhydride carbonique, gaz qui est plus difficilement dissociable que la vapeur d'eau ; cela permet d'obtenir le trioxyde de vanadium pur ; tandis qu'en employant l'hydrogène comme réducteur, la vapeur d'eau formée peut réagir sur le trioxyde de vanadium et donner le tétraoxyde : $V^2O^3 + H^2O = V^2O^4 + H^2$. Il peut donc s'établir un état particulier d'équilibre qui ne peut être rompu que si la vapeur d'eau formée dans la réaction est diluée dans une assez grande quantité d'hydrogène. D'autre part, ainsi que l'a établi M. Ditte, le tétraoxyde de vanadium est très difficilement réduit par l'hydrogène.

L'oxyde de carbone qui a servi dans mes expériences a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique ; on débarrasse ce gaz de l'acide carbonique auquel il est mélangé en le faisant passer dans une solution de potasse caustique à 30 p. 100, et on le recueille dans un gazomètre ; la réduction a été faite dans un tube de verre de Bohême chauffé au rouge ; la fin de la réaction a éte appréciée par pesée, c'est-à-dire après obtention du poids constant de la substance réduite.

Les résultats expérimentaux ont été les suivants :

Nacelle + V^2O^5	(1) 4,844	(2) 5,4317	(3) 4,8227
Nacelle + O	4,640	5,3268	4,6400
Poids correspondant à V^2O^5.	0,204	0,1049	0,1827
Nacelle + substance après la réduction	(1) 4,8083	(2) 5,4132	(3) 4,7908
Nacelle.	4,6400	5,3268	4,6400
	0,1683	0,0864	0,1508
Poids correspondant à V^2O^3 :			
Trouvé	(1) 0,1683	(2) 0,0864	(3) 0,1508
Calculé	0,1682	0,0865	0,1507

Comme on peut facilement le constater, les résultats de la réduction du pentoxyde de vanadium par l'oxyde de carbone

sont très bons, et il me semble qu'on peut employer ce réducteur avec avantage pour la vérification du poids atomique du vanadium par la méthode de Roscoë.

J'ai entrepris encore quelques essais de réduction du pentoxyde de vanadium au moyen de l'acide cyanhydrique. Le produit de la réduction que j'ai obtenu est d'un beau noir et ne ressemble nullement au V^2N^2, qui est brun foncé. Je suppose, pour le moment, comme du reste les résultats obtenus me le font croire, que cette substance est le bioxyde de vanadium V^2O^2. Je compte continuer ces recherches afin d'éclaircir ce point.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Nacelle + V^2O^5	(1) 5,5267	(2) 5,1062
Nacelle + O	5,3806	5,0066
Poids correspondant à V^2O^5.	0,1461	0,0996
Nacelle + substance après la réduction	(1) 5,4884	(2) 5,0804
Nacelle	5,3806	5,0066
	0,1078	0,0738
Poids correspondant à V^2O^2 :		
Calculé	(1) 0,1076	(2) 0,0734
Trouvé	0,1078	0,0738

Dans toutes ces expériences, il faut toujours, au commencement, éviter de chauffer trop fort, afin de ne pas porter à la fusion le pentoxyde de vanadium; vers la fin de la réaction, on peut élever la température, car le trioxyde n'est pas fusible.

Au cours de la préparation du pentoxyde de vanadium, en calcinant le métavanadate d'ammoniaque recristallisé plusieurs fois, j'ai observé que le creuset de platine dans lequel j'ai fait la calcination a été traversé par le pentoxyde de vanadium. Ce phénomène s'est reproduit plusieurs fois avec différents creusets. Il est fort possible que le platine chauffé au rouge devienne poreux et laisse traverser le pentoxyde de vanadium en fusion. En employant le creuset de platine neuf, il a fallu chauffer du pentoxyde pendant plusieurs semaines pour constater le passage des liquides à travers les parois du creuset. En outre, le pentoxyde de vanadium se comporte comme beaucoup d'autres corps qui se dilatent en se solidifiant. C'est ainsi que le creuset de platine dans lequel j'ai chauffé le pentoxyde de vanadium s'est deformé. Il résulte de ces recherches que, pour la vérification du poids atomique du vanadium, on peut avantageusement remplacer l'hydrogène par l'oxyde de carbone.

Dans un prochain mémoire, j'étudierai l'action d'autres réducteurs sur le pentoxyde de vanadium.

Travail fait au Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève, dirigé par M. le professeur Duparc.

Dosage de l'iode vrai dans les iodes bruts ou sublimés,

Par M. H. Cormimbœuf.

La méthode habituellement employée pour l'analyse des iodes métalloïdiques consiste à dissoudre un poids déterminé de ceux-ci dans une solution d'iodure de potassium, puis à titrer cette dernière au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude, étalonnée avec une liqueur type d'iode, titrée elle-même au moyen d'acide arsénieux ou confectionnée en pesant exactement un poids d'iode chimiquement pur, qu'on dissout au moyen de KI dans un volume d'eau déterminé.

Cette méthode est très rapide, mais elle n'est pas exempte de critique; s'il existe avec l'iode d'autres halogènes, chlore ou brome, ceux-ci peuvent libérer une certaine quantité d'iode provenant du KI employé à la dissolution, et le dosage de l'iode est plus ou moins surchargé. Ce procédé n'est donc pas applicable à tous les iodes qui se trouvent dans le commerce, mais seulement à un iode exempt des autres halogènes, et, dans ce cas, l'exactitude de la méthode ne dépend plus uniquement que du soin avec lequel les liqueurs étalons ont été préparées. Pour le dosage de l'*iode vrai* dans un iode quelconque, j'emploie la méthode suivante, qui présente l'avantage d'éliminer le chlore ou le brome; elle a, par contre, l'inconvénient d'exiger des manipulations plus longues que celle qui a été décrite ci-dessus.

3 gr. environ d'iode, pesés exactement dans un petit tube bouché, sont transvasés dans une fiole conique contenant 20 à 25 cc. d'eau; on ajoute à ce mélange, par petites portions, 1 gr. environ de *limaille de fer* (1), et non de *fer réduit* (2). Le mélange est agité jusqu'à obtention d'une liqueur incolore ou légèrement verdâtre; on filtre dans une fiole jaugée de 250 cc., et les eaux

(1) La limaille de fer doit être lavée au préalable avec de l'éther, afin d'éliminer les traces de matière grasse qu'elle pourrait contenir.

(2) La majeure partie des fers réduits qu'on trouve dans le commerce étant préparés avec des oxydes ferriques obtenus par précipitation, ceux-ci contiennent souvent des traces de chlorures provenant des alcalis précipitants ou d'un lavage incomplet des oxydes de fer.

de lavage servent à compléter jusqu'au trait de jauge; on agite; on prélève exactement 50 cc. de la liqueur obtenue, qu'on laisse écouler dans une autre fiole jaugée de 100 cc.; on introduit dans cette fiole 0gr.5 à 1 gr. de carbonate de soude sec et pur, préalablement dissous dans un peu d'eau; on agite; le fer est précipité; la liqueur doit posséder une réaction nettement alcaline; on complète exactement le volume de 100 cc. avec de l'eau; on filtre; on recueille dans une fiole bien sèche jaugée 50 cc. du filtratum, qui représentent exactement 25 cc. de la liqueur primitive. Cette dernière solution, transvasée dans une fiole conique, est acidifiée par addition d'AzO^3H, puis on lui ajoute un quart de son volume d'ammoniaque (1); on précipite alors l'iode par le nitrate d'argent; le précipité est recueilli, lavé et séché, puis fondu et pesé, et son poids, multiplié par 0.540, puis par 10, donne la quantité d'iode vrai contenu dans l'échantillon analysé.

Le chlore reste dans l'eau mère ammoniacale; pour le déterminer, il suffit de neutraliser cette solution au moyen d'AzO^3H et de recueillir le précipité de chlorure d'argent.

Les farines talquées,

Par M. Eug. Collin.

L'opinion publique a été vivement impressionnée par la découverte d'une fraude qui, d'après ce qu'ont raconté les journaux politiques, aurait pris une importance considérable dans quelques départements du midi de la France, notamment dans la Charente-Inférieure et dans la Haute-Garonne, et qui consisterait dans l'addition d'une forte proportion de talc, ou silicate de magnésie, dans la farine de blé. L'émotion qui s'est produite et qui est justifiée par le rôle considérable que joue le pain dans l'alimentation, est entretenue par les commentaires des journaux, qui, avant que les experts aient fourni leurs rapports, dénaturent complètement la question et fournissent à son sujet les résultats les plus erronés et les plus absurdes. Dans quelques-uns de ces journaux, on a parlé d'empoisonnements occasionnés par les farines saisies; selon d'autres, au contraire, il ne s'agirait pas de farines, mais simplement de sons adultérés. Sans avoir la gravité qu'on lui attribue généralement, cette fraude ne pouvait manquer d'émouvoir les consommateurs de pain, et sa découverte, suivant d'aussi près celles qui ont été faites à propos des vins,

(1) Si l'addition d'ammoniaque donne un léger précipité ocreux, on filtre la solution et on lave le filtre.

serait de nature à jeter quelque déconsidération sur les produits du Midi et à faire croire que la fraude sévit dans cette partie de la France plus que partout ailleurs.

Ce n'est pas la première fois qu'on signale la falsification des farines de blé au moyen de matières minérales. Parmi les produits qui ont été utilisés dans ce but, on cite : le *sable*, le *plâtre*, l'*albâtre*, la *craie*, la *chaux*, l'*alun*, les *carbonates de magnésie et de soude*, le *sulfate de baryte*, la *porcelaine pulvérisée*.

Le talc ou silicate de magnésie ne figure pas, comme on le voit, dans cette nomenclature ; sa consommation, qui est restée pendant très longtemps très restreinte et limitée à l'usage qu'en font les marchands de gants et de chaussures, a pris, depuis quelques années, une importance considérable. Il joue un grand rôle dans l'industrie du papier ; il est employé par les confiseurs pour lustrer les dragées. La médecine l'utilise pour le traitement des affections cutanées ; beaucoup de parfumeurs en ont fait la base essentielle des poudres de riz et des fameuses poudres de perles fines ; mais ce sont surtout le développement et les progrès de l'industrie automobile qui ont le plus contribué à accroître la consommation de ce produit, qui est actuellement considérable.

Beaucoup de personnes, qui ne connaissent du talc que l'emploi qu'elles en font pour mettre leurs gants ou leurs chaussures, ont été stupéfiées d'apprendre le nouvel usage auquel on appliquait ce produit dans la Charente-Inférieure et dans la Haute-Garonne ; quelques-unes ont même cru à une mystification.

Pour quiconque a pu apprécier l'appétit, la manière d'opérer et les ruses des fraudeurs, cette falsification n'a rien de stupéfiant. Si c'est la première fois qu'il est signalé en France, l'emploi du talc pour falsifier les substances alimentaires est bien connu en Allemagne et en Italie. Ainsi une falsification des plus communes du riz, dans ces pays, consiste à le polir avec du talc, afin de lui donner, lorsqu'il est devenu défectueux, l'apparence lisse et brillante qui caractérise le riz de bonne qualité. Cette pratique est même devenue si fréquente que les usines où l'on décortique le riz en Allemagne possèdent à peu près toutes des machines spéciales pour ce polissage. Le riz soumis à cette opération peut parfois renfermer 1,5 p. 100 de talc. A plusieurs reprises, le Conseil de salubrité allemand a donné des instructions spéciales à tous les inspecteurs du service des denrées alimentaires pour qu'ils surveillent activement la qualité des riz entiers et pulvérisés.

Le talc est abondamment répandu dans la nature ; on le ren-

contre dans la Bretagne, dans les Hautes-Alpes près de Briançon, dans le Saint-Gothard et dans le Tyrol. Une des principales carrières de talc est située dans l'Ariège, à Luzenac, sur les flancs de la côte Saint-Barthélemy, à 1.800 mètres d'altitude : cette carrière fournit chaque jour 300 quintaux de talc.

Par son toucher velouté et onctueux, son insipidité, son insolubilité, son apparente innocuité, sa couleur blanche, sa densité considérable, sa finesse extrême, la modicité de son prix, la facilité de s'en procurer sans éveiller l'attention des indiscrets ou des ouvriers, le talc se prête, plus que les autres matières minérales, à falsifier les farines de blé, qui, au toucher, doivent être souples et douces, sèches et fleurantes, et laisser percevoir un gruau très fin lorsqu'elles sont pressées entre le pouce et l'index. La proximité de Luzenac, où sont localisées les principales carrières françaises de talc, permet encore d'expliquer la faveur dont jouit ce produit auprès des fraudeurs de cette région.

Le nombre considérable des minotiers qui paraissent incriminés dans l'affaire des farines additionnées de talc nous conduit à supposer que ce genre de fraude doit être pratiqué depuis un certain temps déjà dans la région où il a été signalé. S'il en est ainsi, il est permis de croire que les essais ou analyses de farines ne s'y pratiquent pas habituellement ou qu'ils s'y font très imparfaitement et qu'on y néglige complètement, en raison même de leur rareté, la recherche des matières minérales. Rien n'est cependant plus facile à constater dans une farine que la présence du talc. M. Cailletet, pharmacien à Charleville, a indiqué, en 1858 (1), un mode d'essai très pratique, qui se recommande par son extrême simplicité et par une sensibilité tellement grande qu'il permet de séparer un *dixième de milligramme* de matière minérale ajoutée à 10 gr. de farine. Cette méthode repose : 1° sur l'insolubilité dans le *chloroforme* des farines de blé, de seigle, d'orge, de légumineuses, etc. ; 2° sur leur densité, qui est moins grande que celle de ce liquide ; 3° sur la densité plus grande que celle du chloroforme, des matières minérales ajoutées à la farine.

L'opération, qui est en quelque sorte mécanique, consiste à agiter 1 gr. de farine suspecte avec 60 gr. de chloroforme dans un tube à essai muni d'un robinet à sa partie inférieure ; on agite le mélange à plusieurs reprises, et on laisse déposer ; au bout de quelques instants, les matières minérales qui peuvent

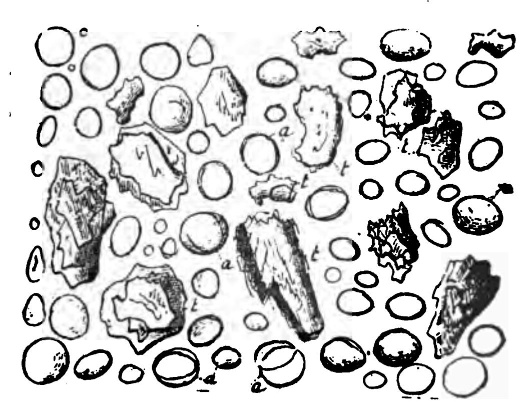
C. Cailletet, *De l'essai de la farine de blé à Paris*, Eug. Lacroix, éditeur, 1858.

avoir été introduites dans la farine, plus lourdes que le chloroforme, tombent au fond du tube, tandis que la farine, plus légère, remonte à la surface du liquide. Au bout de six à huit heures, la séparation est complète, et il suffit d'ouvrir le robinet du tube pour avoir la matière minérale et en opérer l'analyse chimique. L'emploi du *tétrachlorure de carbone*, qui a été indiqué dans ces derniers temps, pour reconnaître les farines talquées, repose sur le même principe, mais ne donne pas de meilleurs résultats.

L'incinération de la farine, bien plus longue et délicate à conduire, l'analyse des cendres obtenues permettent d'apprécier s'il y a eu addition de matières minérales et de constater leur nature.

Pour rechercher la présence du talc, on humecte les cendres avec quelques gouttes d'acide fluorhydrique, et l'on dessèche au bain marie, afin de chasser la silice ; le résidu est repris par l'eau acidulée, et l'on y recherche la magnésie par le phosphate de soude dans les conditions ordinaires.

En examinant directement au microscope de la farine de blé talquée, après l'avoir délayée dans l'eau, on peut constater immé-



Dépôt amylacé laissé par la farine talquée ;
a, amidon de blé : *t*, lamelles de talc.

diatement la présence du talc si la proportion en est notable, et surtout si l'on fait l'observation à la lumière polarisée ; mais nous trouvons plus commode d'utiliser, pour cette recherche, l'examen du cône amylacé qui s'est déposé au fond du verre conique dans lequel on a réuni les eaux amylacées recueillies au moment de l'extraction du gluten de la farine. Après avoir décanté avec soin toute l'eau qui surnage ce dépôt, on détache avec un couteau la partie de ce dépôt qui reste adhérente au fond du vase ;

s'il y a eu addition de talc dans la farine, on peut être certain de retrouver celui-ci dans toutes les prises d'échantillon faites au sommet de ce cône amylacé, qui contient la plus grande partie du talc ajouté à la farine.

Le talc se présente, dans ce cas, sous l'apparence de lamelles cristallines, plus ou moins larges, déchiquetées sur les bords ; les unes sont transparentes et très minces ; les autres, beaucoup plus épaisses, sont constituées par des plaques cristallines superposées et entre-croisées en différents sens. Par leur apparence spéciale, leurs formes très variables, ces cristaux se détachent en très grand nombre au milieu des gros grains d'amidon de blé qui constituent la partie inférieure du dépôt amylacé.

Eu égard à sa densité, le talc se rassemble très rapidement au fond du vase où l'on a recueilli les eaux amylacées ; on n'en trouve pas dans les couches supérieures ou moyennes du dépôt.

En raison de sa finesse, le talc passe à travers les mailles du tamis n° 240. C'est dans le cône amylacé qu'il faut le rechercher.

Le bruit fait autour des farines talquées nous semble avoir été considérablement exagéré par la presse quotidienne ; l'importance de cette affaire, qui a eu un si grand retentissement, ne pourra être réellement connue que lorsque les experts auront déposé leurs rapports. D'une note publiée dans le *Bulletin des sciences pharmacologiques* du mois de mars dernier par MM. Eury et Cailloux, pharmaciens chimistes à la Rochelle, qui ont eu l'occasion d'examiner des produits talqués, il résulterait que le genre de fraudes aurait surtout été pratiqué sur des repasses de froment qui étaient destinées à l'alimentation des bestiaux et qui avaient été additionnées de 8 à 10 p. 100 de talc. Indépendamment de ces produits de qualité inférieure, ces chimistes auraient été amenés à examiner aussi des farines boulangères additionnées d'une proportion de talc atteignant 5 p. 100.

Bien qu'on ne soit pas nettement fixé sur les propriétés physiologiques du talc administré à l'intérieur, il n'est pas permis de douter que cette substance minérale, administrée à des doses assez fortes et répétées chaque jour, ne puisse produire des accidents. Les repasses examinées par MM. Eury et Cailloux ne contenaient que 10 p. 100 de talc, et néanmoins elles ont déterminé l'empoisonnement de plusieurs porcs. Ce sont ces accidents qui se sont reproduits à plusieurs reprises et les plaintes qu'ils ont suscités, qui ont déterminé les parquets de Saintes, de la Rochelle et de St-Jean-d'Angely à s'occuper de cette affaire ; ils ont eu pour résultat utile d'arrêter la mise en vente de farines

boulangères qui auraient pu provoquer chez l'homme des accidents plus regrettables.

Des renseignements que nous avons recueillis, il résulterait encore que cette fraude est restée localisée dans une région très limitée : les laboratoires de Paris où l'on s'occupe spécialement de l'analyse des farines, le laboratoire municipal de Bordeaux n'ont pas eu l'occasion de rencontrer un seul échantillon de farine boulangère talquée.

L'analyse des urines,

Par M. le Dr Huguet.

Pour que le clinicien puisse tirer des analyses d'urine toutes les indications qu'elles comportent, il faut qu'il procède avec méthode et qu'il connaisse bien la composition normale de l'urine.

Qu'est-ce que l'urine?

C'est un liquide aqueux, *coloré, à réaction acide*, contenant en dissolution un certain nombre de principes dont l'ensemble est désigné sous le nom d'*extrait*.

Cet extrait communique à l'eau jouant le rôle de dilsolvant un certain nombre de propriétés.

Il augmente sa *densité*.

Il change sa tension superficielle (MM. Billard et Perrin ont démontré que la toxicité urinaire est en raison inverse de la tension superficielle de ce liquide).

Il abaisse son point de congélation (cryoscopie).

L'extrait lui-même n'est pas composé de substances de même nature ; les principes qui le constituent peuvent se rapporter à trois types : substances azotées, substances minérales et substances ternaires.

En outre, l'urine, en traversant les organes urinaires, entraîne des éléments histologiques dont l'examen microscopique est susceptible de donner des renseignements précieux.

En somme, c'est sur ces divers éléments que doit porter une première analyse. C'est l'analyse primitive ou l'analyse type PR, qui doit comprendre :

Extrait.
Substances azotées.
— minérales.
— ternaires.
Densité.

Tension superficielle.
Cryoscopie.
Couleur.
Acidité.
Examen microscopique.
Sucre.
Albumine.

J'ai dit plus haut que l'extrait de l'urine communique à l'eau, qui *joue le rôle de dissolvant*, un certain nombre de propriétés. On considère en effet le plus souvent les urines comme *une solution dans l'eau*. Eh bien ! ce point de vue est faux : la vérité est que chaque substance contenue dans l'urine est dissoute, non dans l'eau, mais dans la solution de l'ensemble des autres substances. On objectera peut-être que c'est là une distinction bien subtile et que c'est ergoter sur les mots ; nous espérons démontrer, par les faits que nous allons citer, qu'il n'en est pas ainsi et que la distinction que nous faisons est très importante,

1° Le coefficient densimétrique de l'urée dans l'eau est sensiblement de 4 ; dans l'urine, il n'est guère que de 1.

« 2° L'abaissement de la tension superficielle produit par la « dissolution de certaines substances dans l'eau pure et dans « l'urine n'est pas identique. Ainsi, les phénols, dissous dans « l'eau, donnent toujours un abaissement de tension superfi- « cielle beaucoup moins marqué que lorsqu'ils sont dissous dans « l'urine.

« 3° La diffusion, à travers une membrane poreuse, des sels ou « de l'urée contenus dans l'urine ne se fait jamais avec la même « vitesse que lorsque ceux-ci sont dissous dans l'eau pure.

« 4° L'abaissement du point de congélation, obtenu par addi- « tion de chlorure de sodium à l'urine en général (et d'une « manière remarquable pour certaines urines) n'est pas égal à « celui obtenu par dissolution de la même quantité de chlorure « de sodium dans l'eau pure » (Billard).

Nous avons signalé plus haut les recherches qui doivent constituer l'analyse type PR.

Comment présenterons-nous cette analyse au médecin ?

Nous ne nous occupons pas ici des renseignements d'ordre physique. microscopique, faciles à indiquer très simplement ; nous parlerons seulement des résultats susceptibles d'être traduits par des chiffres.

Nous croyons qu'il est bon de les donner d'abord dans un tableau indiquant les chiffres par litre et par 24 heures ; puis,

étant donnée l'habitude adoptée aujourd'hui de tout traduire par des graphiques, nous résumons le tableau dans un graphique analogue à celui que nous avons proposé dans nos notes d'urologie (1894) et qui a été reproduit par M. Vieillard dans son livre l'*Urine humaine*.

Ce graphique, basé sur l'emploi de la règle à calcul, a l'avantage de donner simultanément les chiffres vrais trouvés par l'analyse, soit au litre, soit aux 24 heures, et les proportions qui existent entre les éléments dosés.

Nous avons toujours été satisfait de ce graphique ; nous proposons cependant de lui faire subir une légère modification : dans le graphique actuel, la normale est représentée par une verticale ; à sa droite, se trouvent les points péchant par excès, et à sa gauche ceux qui pèchent par défaut ; nous proposons de nous ranger au type beaucoup plus répandu, dans lequel la normale est représentée par une ligne horizontale au-dessus de laquelle se trouvent les chiffres par excès, et au-dessous les chiffres par défaut.

Une expérience de plus de dix années ne nous a conduit, en somme, qu'à cette légère modification.

Voici donc le clinicien en présence d'un tableau indiquant les résultats fournis par l'analyse type PR.

Comment va-t-il discuter ces résultats ?

Nous allons indiquer ici quelles devraient être les idées directrices devant présider à la discussion d'une analyse urologique.

Ce que le tableau indique en premier lieu, c'est l'intensité des échanges nutritifs. Si les rapports entre l'acidité, la couleur. l'extrait, les substances azotées, les sels, les substances ternaires, la toxicité, sont normaux, l'analyse sera représentée par une ligne droite ; mais cette ligne droite pourra se trouver au-dessus ou au-dessous de la normale, indiquant de la sorte si les échanges nutritifs pèchent par excès ou par défaut ; mais s'il n'en est pas ainsi, si le tracé de l'analyse présente une ligne brisée, décelant des excès ou des défauts dans les éléments dosés, nous examinerons les résultats méthodiquement, les uns par rapport aux autres, et nous arriverons à conclure ou que ce sont les matières azotées ou que ce sont les sels dont les rapports sont mauvais.

Une nouvelle analyse, poussée dans cette direction, indiquera dans quel sens se trouve la défectuosité signalée, et l'on arrivera ainsi à donner la formule urologique des différentes diathèses (pour parler le langage usité il y a encore peu d'années) sur lesquelles peuvent se greffer diverses affections.

Aujourd'hui, les diathèses n'étant plus admises, il est possible d'arriver, par un examen méthodique, à donner la caractéristique des *terrains* et, de même que le jonc ne pousse qu'en terrain acide, que la digitale ne se trouve jamais en terrain calcaire, nous arriverons un jour à dire : un grand nombre de dermatoses prurigineuses poussent en terrains manquant de chaux, d'autres en terrains intoxiqués, la tuberculose en terrains déminéralisés, les troubles trophiques sont sous la dépendance de l'hypo ou de l'hypertension qu'indiquera un trouble urinaire, etc., etc.

Mais ces travaux ne sont pas encore faits, et l'on voit, d'après ce que nous avons dit jusqu'ici, que, même en adoptant : 1° la méthode rationnelle d'interprétation dont nous venons de parler; 2° une technique uniforme pour tous les chimistes; 3° une représentation également uniforme des résultats, il faudra qu'un grand nombre de travailleurs se consacrent à de patientes et minutieuses études pour arriver à la détermination de la formule urologique dichotomique des affections; encore est-il probable que, dans un certain nombre de cas, on n'y arrivera jamais, car, pour continuer la comparaison que nous avons déjà empruntée au règne végétal, il en est des affections comme des plantes, qui s'adaptent presque indifféremment à tous les terrains.

Dans un article ultérieur, nous étudierons la technique de l'analyse type PR.

Recherche microchimique de très petites quantités de brome,

Par M. M.-Em. Pozzi-Escot.

Professeur de chimie à l'Ecole nationale de médecine vétérinaire et d'agriculture du Pérou.

On n'a pas indiqué jusqu'ici de méthode pour la recherche microchimique du brome, aussi le procédé suivant, qui utilise des réactions connues et que j'ai toujours appliqué avec succès, pourra-t-il rendre quelques services.

Le dérivé bromé, sec ou en solution réduite au volume de 1 à 2 cc., est introduit dans un petit ballon A (fig. 1), dont le col B peut être fermé par un bouchon rodé C, terminé par un tube à dégagement effilé T ; on ajoute dans le ballon quelques gouttes de SO^4H^2 concentré et quelques gouttes d'une solution saturée d'acide chromique ; on adapte à l'extrémité du tube de dégagement un minuscule tube à essai E, dans lequel on a mis 1 ou 2 gouttes d'une solution d'eau d'aniline bien fraîche, au

besoin même une trace d'aniline bien pure ; on chauffe alors doucement le petit appareil, de manière à maintenir l'ébullition pendant plusieurs minutes ; s'il y a du brome, il se dégage, et il est absorbé par la phénylamine, qui se transforme en tribromo-aminophène. S'il y a une quantité suffisante de brome, on

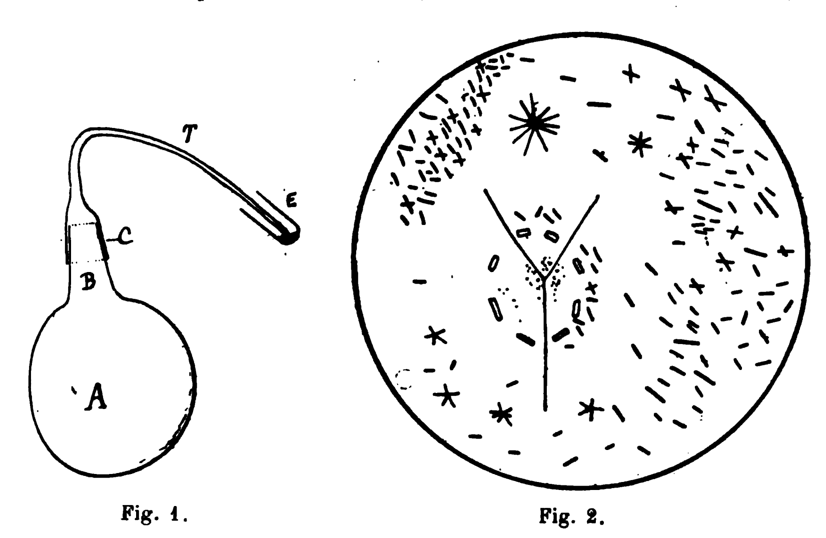


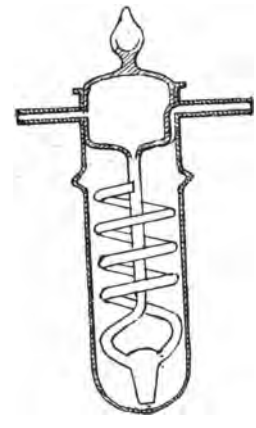
Fig. 1. Fig. 2.

voit se former un louche blanc, mais, même en l'absence de celui-ci, on peut mettre en évidence la présence de ce corps par l'examen microchimique, ce qu'il faut faire de toute manière du reste, car, en l'absence de brome et dans les conditions mêmes qui viennent d'être indiquées, d'autres corps peuvent prendre naissance qui réagissent sur la phénylamine, et notamment des corps à fonction aldéhydique. Par l'examen microchimique, on évite toute chance d'erreur, car le tribromo-aminophène présente des caractères très nets. Ce précipité blanc, amorphe au début et formé d'un inextricable réseau de grains floconneux, se résout rapidement en une multitude de petits cristaux formés de prismes très minces et très petits, qui remplissent le champ du microscope et ressemblent à des bactéries ; quelquefois, on trouve des prismes un peu gros, d'autres fois de longues aiguilles ; mais toujours le champ offre l'aspect d'une puissante colonie de bactéries isolées. Quelquefois, ces cristaux bacillaires se présentent groupés en rosaces (fig. 2).

Modification du laveur à potasse de Maquenne,

Par M. P. Malherbe.

La modification consiste à fermer un tube cylindrique, contenant la solution de potasse, avec un bouchon creux auquel est soudé le serpentin de verre. Les deux tubulures latérales sont soudées à la hauteur du bouchon ; l'une de ces tubulures, celle par laquelle arrivent les gaz, communique avec le serpentin par un trou ménagé dans la paroi du bouchon. Les gaz, après avoir circulé dans le serpentin et s'être débarrassés de l'acide carbonique, s'évacuent dans une rainure latérale du bouchon, qui aboutit, à mi-hauteur, à l'orifice de la deuxième tubulure latérale.



Il suffit de tourner le bouchon pour fermer l'appareil, qui est alors prêt à être pesé.

L'avantage de cet appareil réside, non-seulement dans cette facilité de fermeture, mais aussi dans la facilité de son démontage, qui permet de nettoyer le tube et de le remplir facilement avec la solution de potasse.

Le bouchon étant bien vaseliné, aucune fuite n'est à craindre.

Calcination du sulfate de baryte,

Par M. H. Pellet.

Nous avons lu avec intérêt la note publiée par M. P. Truchot sur ce sujet dans le numéro du 15 juillet dernier de ce Recueil

Tout d'abord, nous ferons remarquer que nous plaçons les capsules contenant les précipités de sulfate de baryte à calciner dans le moufle de sucrerie porté au rouge ordinaire, tel qu'il doit être pour l'incinération des produits de sucrerie. Il nous semble que, sous l'influence de cette haute température, l'eau est éliminée avant que le sulfure de baryum ait pu se former ; en tout cas, l'eau n'existe plus lorsque le carbone a atteint la température suffisante pour réagir sur le sulfate de baryte.

Quant à la coloration rosée que peut prendre la phénolphtaléine en contact avec de l'eau mise sur le sulfate de baryte calciné, elle peut être due à plusieurs causes, en dehors de celle qu'indique M. P. Truchot et qui peut se produire dans certains

cas (moufle peu chauffé d'abord, atmosphère insuffisamment oxydante, etc.) ; c'est d'abord le filtre lui-même, qui peut laisser des cendres à réaction plus ou moins alcaline ; ensuite, comme le dit M. Truchot, l'alcalinité peut être due à une insuffisance de lavage du précipité, laissant des matières donnant une réaction alcaline à la calcination.

La constatation de cette alcalinité n'est pas pour nous une preuve de la décomposition du sulfate de baryte ; il faudrait démontrer qu'il passe véritablement de la baryte en dissolution.

D'autre part, si, le sulfure de baryum se transforme en sulfate de baryte par une calcination un peu prolongée, il est alors tout indiqué de laisser le sulfate de baryte au moufle pendant quelques instants après la disparition de toute trace de matière organique.

C'est, du reste, ce que nous faisons habituellement, si bien qu'en portant tout d'abord le moufle à la température voulue, pour obtenir le départ rapide de l'humidité, on n'a pas à craindre la transformation du sulfure de baryum en hydrate de baryte, et, par la calcination un peu prolongée, le sulfure de baryum qui a pu se former se transforme en sulfate de baryte. Donc il ne se produit pas de changement de poids du précipité.

Ce résultat est obtenu toutes les fois qu'on a un poids de précipité de sulfate de baryte de quelques décigrammes.

Si le poids du sulfate de baryte est trop considérable et donne lieu à un produit grisâtre, nous avons l'habitude de terminer la calcination par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique fumant (ou même d'acide nitrique ordinaire) contenant une goutte d'acide sulfurique, et alors se trouvent réalisées les conditions nécessaires pour obtenir facilement l'oxydation du charbon divisé dans la masse et la transformation de tous les composés intermédiaires du sulfate de baryte en sulfate même. qu'on obtient à l'état parfaitement blanc.

Il faut également avoir soin de ne pas dépasser la dose d'acide sulfurique, dont un excès exigerait une prolongation de la calcination.

En définitive, pour le sulfate de baryte comme pour tous les autres précipités qui doivent être calcinés, nous ne desséchons jamais les filtres.

Depuis la publication de notre note, nous avons appris que d'autres chimistes avaient aussi constaté l'inconvénient de la dessiccation des filtres avant calcination lorsqu'il s'agit de silice

insolubilisée, c'est-à-dire fournissant un produit des plus légers.

Un de nos collègues nous a affirmé que, dans certains cas, dans le dosage de la silice des produits genre argiles ou ciments, il avait trouvé des pertes allant jusqu'à 30 p. 100 du poids de la silice, en calcinant, par exemple, un filtre très sec dans un moufle porté de suite au rouge ou sur un bec chauffant bien ; même avec un creuset, on a très souvent de la perte, et l'on s'en aperçoit très bien à la flamme.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle méthode de dosage de l'ammoniaque dans les eaux. — M. A. BUISSON (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 4 mars 1907). — M. Buisson a montré (1) que le dosage de l'ammoniaque par le réactif de Nessler comporte de nombreuses causes d'erreur ; il propose aujourd'hui de recourir à une méthode dont le principe a été indiqué par Gerresheim, principe en vertu duquel l'ammoniaque est intégralement précipitée lorsqu'on ajoute du carbonate de soude à une solution d'un sel ammoniacal additionnée de bichlorure de mercure dans la proportion de 5 molécules de ce dernier corps pour 2 molécules de sel ammoniacal.

M. Buisson a commencé par vérifier la précipitation complète de l'ammoniaque par ce procédé ; il a pris 20 litres d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et de bichlorure de mercure renfermant 0gr.006 d'ammoniaque et 3gr.50 de bichlorure de mercure par litre, et il a ajouté à cette solution 200cc. d'une solution de carbonate de soude à 15 p. 100 ; après un repos de 24 heures, il a décanté ; le liquide ne donnait plus de coloration avec le réactif de Nessler.

M. Buisson a fait varier la proportion de bichlorure de mercure, et il a constaté que le précipité a une composition constante tant que la proportion de bichlorure de mercure n'est pas supérieure à 0gr.50 par litre ; lorsque cette proportion est dépassée, le précipité n'a plus de composition constante, par suite de la formation d'oxychlorure de mercure.

La composition du précipité est $CO^2(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 3H^2O$, qu'on peut représenter ainsi :

$$2HgCl^2, CO^3(Hg^2Az)^2 (Hg^2Az)^2O + 3H^2O,$$

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 65.

ce qui permet de le considérer comme un chlorocarbonate formé par l'union du chlorure mercurique et d'un carbonate basique de dimercurammonium.

Séché à 100°, il jaunit et perd son eau d'hydratation.

M. Buisson conseille la technique suivante : on prend 1 litre de l'eau à analyser, qu'on additionne de 5 cc. de soude pure au 1/4 ; on distille et l'on recueille le distillatum dans 10 cc. d'eau chlorhydrique à 1 p. 100 ; on fait en sorte que le volume du liquide distillé soit légèrement supérieur à 100 cc. ; on amène avec de l'eau distillée le volume à 1 litre ; on ajoute 10 cc. d'une solution de chlorure mercurique à 5 p. 100, et l'on précipite par 10 cc. d'une solution de carbonate de soude à 15 p. 100 ; après un repos de 24 heures, on filtre à la trompe sur un entonnoir dont la douille présente deux étranglements, entre lesquels on a tassé du coton de verre recouvert de coton de verre pulvérisé ; on lave le précipité avec 5 cc. d'eau ; on sèche à 100° et l'on pèse.

Le filtre a été préalablement lavé, séché et pesé.

L'augmentation de poids du filtre, multipliée par 0,03, donne exactement la quantité d'ammoniaque contenue dans un litre de l'eau analysée.

Cette méthode permet de doser avec exactitude des quantités d'ammoniaque supérieures à 1 milligr. ; elle permet, de plus, de doser pondéralement des quantités d'ammoniaque inférieures à 1 milligr. lorsqu'on ne peut disposer de plus d'un litre d'eau.

Dosage de l'ammoniaque dans le lait et dans le sang. — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1907). — *Lait.* — On se sert du bicarbonate de soude pour prolonger la conservation du lait dans les fortes chaleurs de l'été ; on emploie quelquefois aussi dans le même but le carbonate d'ammoniaque. D'autre part, MM. Trillat et Sauton ont montré que, sous l'influence de certains microorganismes, et aussi dans les cas où les vaches n'ont pas été traitées dans des conditions convenables de propreté, ainsi que dans ceux où ces animaux sont placés dans des étables mal aérées, le lait peut contenir de l'ammoniaque en faible proportion. Il y a donc intérêt à rechercher l'ammoniaque dans le lait

A cet effet, M. Trillat a déjà proposé un procédé très sensible, basé sur la réaction de l'iodure d'azote (1). M. Labat en propose un autre, qui consiste à opérer sur 20 cc. de lait, qu'on reçoit dans un matras jaugé de 100 cc. ; on ajoute 10 cc. d'une solution récente et faite à froid de métaphosphate de soude, comme on le fait pour le dosage du lactose ; on ajoute ensuite 2 c. d'HCl pur, et l'on complète 100 cc avec l'eau distillée ; on filtre ; on prend

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1905*, p. 179 et 335.

50cc. de filtratum, qu'on additionne de 55cc. d'eau distillée et de 5 cc. de lessive de soude pure ; on agite et l'on distille ; on recueille les 50 premiers cc. de liquide qui passent à la distillation, et l'on titre l'ammoniaque avec SO^4H^2 N/100, en présence de la résazurine.

Soit *n* le nombre de cc. employés et *q* la quantité d'ammoniaque par litre de lait ; on aura :

$$q = \frac{n \times 0.00017 \times 100 \times 100}{92.26} = \frac{n \times 1.7}{92.26}.$$

En additionnant un lait d'une quantité connue d'ammoniaque, M. Labat l'a retrouvée avec son procédé.

Sang. — M. Labat opère comme pour le lait ; afin de le débarrasser des albumoïdes, il emploie également le métaphosphate de soude, et il opère seulement sur 10cc de sang. Tout le reste de l'opération est le même que précédemment. L'équation finale est alors :

$$q = \frac{n \times 0.00017 \times 100 \times 200}{92.26} = \frac{n \times 3.4}{92.26}.$$

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche et dosage de l'acide sulfurique en présence de l'acide fluorhydrique. — M. ERNST DEUSSEN. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 320). — Pour rechercher SO^4H^2 dans HFl, on ajoute à ce dernier un peu de bicarbonate de soude, et l'on évapore à 100° dans une capsule en platine ; le résidu est additionné de carbonate de soude sec, de façon que le mélange ait une réaction alcaline ; la poudre obtenue, dont le poids ne doit pas dépasser 0gr.5, est mélangée avec un peu de papier à filtrer, et l'on calcine le tout jusqu'à fusion ; le produit fondu est repris par l'eau froide ; on filtre, et, dans le filtratum, on cherche le sulfure en ajoutant un peu d'acide acétique et en faisant un essai à la touche sur du papier à l'acétate de plomb. Le dosage de SO^4H^2 est fait de la même façon que l'essai qualitatif. Ce dosage se fait par colorimétrie, en se servant d'un mélange type de sulfate de soude et de fluorure de sodium. Pour l'exactitude du dosage, il est utile que le mélange type contienne à peu près la même quantité de fluorure que l'échantillon soumis à l'essai, parce que le fluorure empêche la réduction du sulfate, ainsi que le montrent les résultats ci-dessous :

								Coloration
1.	0 gr. 00025 de SO^4	+	0 gr. 0 de NaFl	+	0 gr. 3 de CO^3Na^2			brun-noir
2.	0 00025	—	+ 0 2	—	+ 0 2	—		brun-clair
3.	0 00025	—	+ 0 4	—	+ 0 1	—		jaune

Il faut encore que le mélange qui sert de type ne soit pas un simple mélange de deux sels, mais que ce soit un mélange de deux solutions qu'on évapore ensuite à siccité.

Etant donnée l'influence du fluor sur la réduction, il faut éviter d'opérer sur une trop grande quantité de produit ; on obtient un bon résultat en mettant une très petite quantité de bicarbonate de soude, par exemple 0 gr.1 et même moins. De cette façon, on augmente la sensibilité de la réaction.

S'il s'agit des fluorures solides, comme NaFl, NaFlHFl, KFl, on prend comme prise d'essai de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de produit. S'il y a des métaux lourds, on chauffe avec une solution de carbonate de soude ; on filtre, et le filtratum, évaporé à siccité, est traité comme on l'a indiqué. L. G.

Dosage du cyanure de potassium dans les cyanures industriels. — M. A. ADAIR (*Zeitschr. f. analyt Chemie*, 1907, p.337). — La méthode est basée sur la transformation des cyanures en ferrocyanures et le titrage de ces derniers au moyen du permanganate de potasse. Les cyanates, les sulfocyanures et les sulfites, même en quantité notable, n'influent pas sur les résultats.

Les réactifs nécessaires sont : 1° solution de potasse à 25 p. 100 ; 2° solution de SO^4H^2 à 20 p. 100 ; 3° solution saturée de MnO^4K ; 4° solution saturée de sulfate ferreux ; 5° solution décinormale de MnO^4K (1 cc. = 0.156 Cy) ou mieux une solution dont 1 cc. = 0 gr.1 Cy. Cette solution de MnO^4K est titrée au moyen d'une solution de ferrocyanure de potassium contenant 3 gr. de sel dans 300 cc. d'eau ; pour le titrage, on ajoute 15 cc. de SO^4H^2 à 20 p. 100.

Pour faire un dosage, on dissout 10 gr. du cyanure à essayer dans 200 cc. environ d'eau ; on ajoute 2 cc. de la solution de KOH et une quantité de la solution saturée de sulfate ferreux représentant 12 gr. de ce sel. Cette dernière solution est ajoutée par portions de 5 cc., en agitant constamment.

La réaction qui se produit est la suivante :

$$6KCy + SO^4Fe = K^4FeCy^6 + SO^4K^2$$

On ajoute ensuite SO^4H^2 jusqu'à ce qu'il se forme du bleu de Prusse ; on ajoute encore 15 cc. de SO^4H^2, puis du MnO^4K jusqu'à coloration persistante. S'il est nécessaire d'employer plus de 1 gr. de MnO^4K, il faut aussi augmenter la quantité d'acide, dans la

proportion de 15 cc. de SO^4H^2 pour chaque gr. de MnO^4K. La réaction qui se produit est la suivante :

$$5K^4FeCy^6 + 4SO^4H^2 + MnO^4K = 5FeCy^6K^3 + 3SO^4K^2 + SO^4Mn + + 4H^2O$$

On ajoute ensuite de la solution saturée de sulfate ferreux (quantité correspondant à 15 gr. de sel ; on rend la solution alcaline en ajoutant 15 cc. de KOH à 25 p. 100 ; on agite et l'on amène le tout à 1 litre. Par l'action du sulfate ferreux on a :

$$FeCy^6K^3 + SO^4Fe + 3KOH = K^4FeCy^6 + SO^4K^2 + Fe(OH)$$

La solution ainsi obtenue est jetée sur un filtre à plis ; on prélève 500 cc. du filtratum, auquel on ajoute 20 cc. de SO^4H^2, et l'on titre par le MnO^4K N/10.

L'erreur correspondant au volume du précipité formé est insignifiante, mais on peut déterminer la valeur de ce précipité en partant d'une quantité connue de ferrocyanure de potassium.

L. G.

Analyse de l'étain. — M. E. VICTOR (*Chemiker Zeit.*, 1906, p. 179). — Lorsqu'il s'agit d'étain à peu près pur, on se contente généralement de déterminer les impuretés, qui sont : le cuivre, le plomb, l'antimoine et le fer, et très rarement l'arsenic et le bismuth.

Lorsque l'étain est moins riche (96 p 100), on le dose volumétriquement.

Pour la recherche des impuretés dans l'étain pur, on prend 20 gr. d'étain à 99 p. 100 ou 10 gr. d'étain à 98 p. 100, qu'on dissout dans 100 cc. d'HCl (D = 1.124), en se servant d'un ballon d'Erlenmeyer d'environ un litre et en chauffant légèrement.

Dans la solution refroidie, on ajoute du chlorate de potasse par petites portions, jusqu'à ce que les métaux étrangers soient dissous et que la solution reste légèrement jaunâtre, même à l'ébullition ; on chasse ensuite complètement le chlore par une ébullition prolongée, ce qui est nécessaire pour pouvoir séparer ensuite le plomb.

D'autre part, on dissout dans un peu d'eau chaude 30 gr. d'acide tartrique exempt de plomb ; on alcalinise à l'aide de l'ammoniaque ; on ajoute cette solution froide à la solution froide d'étain, et le mélange est additionné d'un petit excès d'ammoniaque, en ayant soin de refroidir constamment ; on chauffe cette solution vers 40°, et l'on ajoute avec précaution une solution saturée d'H^2S ; de cette façon, on ne précipite que le cuivre, le plomb, le fer et le bismuth ; on filtre ; le filtratum est additionné d'une nouvelle quantité d'H^2S pour vérifier s'il y a encore des métaux précipitables ; le précipité qui se trouve sur le filtre est lavé à

l'eau chargée d'H^2S, et l'on détermine par les méthodes connues les métaux contenus dans ce précipité.

Pour doser l'antimoine dans l'étain, on dissout 10gr. de ce dernier dans HCl, et l'on oxyde par ClO^3K ; le chlore est chassé par ébullition, et la solution est fortement étendue ; on ajoute ensuite quelques clous et un peu de fer réduit ; la fiole est fermée avec un bouchon muni d'une soupape Bunsen, et l'on abandonne pendant trois quarts d'heure ; après refroidissement à l'abri de l'air, on fait passer cette solution sur un filtre contenant un peu de fer réduit ; on lave le filtre avec un peu d'eau acidulée par HCl, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'un très faible louche avec une solution d'$HgCl^2$.

Le précipité contenu sur le filtre est transvasé dans une fiole et dissous dans HCl avec un peu de ClO^3K.

A cette solution on ajoute de la soude en plaques, jusqu'à ce qu'elle soit fortement alcaline ; on filtre sur l'amiante le précipité de Fe^2O^3 ; le filtratum est additionné de 50cc. d'une solution saturée de sulfure de sodium, et l'on porte à l'ébullition pendant quelque temps (1) ; après filtration du sulfure de cuivre, on ajoute au filtratum un peu de cyanure de potassium, et on le soumet à l'électrolyse à chaud, en commençant avec un courant faible (0,2 ampère), puis avec un courant d'un ampère. Le dépôt de l'antimoine est obtenu en 1 heure 1/2.

Pour le dosage de l'arsenic, on dissout 10gr. d'étain dans HCl ; on oxyde la solution, bien refroidie, avec ClO^3K ; on ajoute ensuite HCl concentré ; on précipite l'arsenic à l'état de sulfure, et on le dose à l'état de pyroarséniate de magnésie.

Lorsqu'on se trouve en présence d'un étain contenant moins de 96 p. 100 de ce métal, on dose l'étain volumétriquement. La méthode employée est celle qui consiste à oxyder le chlorure stanneux par une solution fortement acide de perchlorure de fer.

L. G.

Modification de la méthode de Volhard pour le dosage des chlorures. — MM. A. ROSANOFF et A. HILL. — La méthode de Volhard, pour le dosage des chlorures, consiste à acidifier la solution à titrer avec AzO^3H, à ajouter un sel ferrique comme indicateur, à précipiter le chlore avec une solution titrée d'azotate d'argent ajoutée en excès et en proportion connue et à déterminer l'excès d'azotate d'argent avec une solution titrée de sulfocyanure, la fin de la réaction étant indiquée par la coloration rouge due au sulfocyanure ferrique. En principe, cette

(1) Comme le précipité de Fe^2O^3 entraîne généralement un peu d'antimoine, il est préférable, après avoir chassé le chlore de la solution, de neutraliser celle-ci par AzH^3, d'ajouter H^2S, de dissoudre le sulfure d'antimoine dans le sulfure de sodium et de traiter la solution comme plus haut.

méthode est très rapide et paraît irréprochable, mais, en pratique, elle est inexacte. De nombreux opérateurs l'ont déjà critiquée ; les uns ont prétendu que AzO^3H libre détruit la coloration donnée par le sel ferrique ; d'autres disent que le sulfocyanure ferrique est décomposé par le chlorure d'argent précipité suivant l'équation :

$$Fe(AzCS)^3 + 3\,AgCl = FeCl^3 + 3\,Ag\,AzCS$$

et ces derniers recommandent de filtrer le précipité de chlorure d'argent avant le titrage au sulfocyanure.

Les auteurs ont repris cette étude, et ils concluent qu'il est nécessaire de séparer au préalable le précipité de chlorure d'argent ; cette méthode est un peu longue, mais elle gagne en exactitude.

Quant au dosage des bromures et des iodures par cette méthode, il peut se faire comme à l'ordinaire, c'est-à-dire sans filtration préalable. H. C.

Dosage de l'antimoine dans le caoutchouc vulcanisé. — M. le Dr B. WAGNER (*Chemiker Zeit.*, 1906, p. 638) — Le dosage de l'antimoine dans le caoutchouc a une grande importance. Pour procéder à ce dosage, on prend, dans un creuset en porcelaine, 0gr.5 à 1gr. de caoutchouc découpé, et l'on ajoute un mélange de 1 partie de nitrate de soude et de 4 parties de carbonate de soude ; on chauffe très peu au commencement, en tenant le creuset couvert ; tout d'abord, il y a un peu d'eau qui s'évapore, puis viennent des hydrocarbures ; au bout de quelques minutes, on chauffe davantage, et une fumée blanche se dégage ; lorsque cette fumée a cessé, on chauffe plus fort, jusqu'à ce que la masse commence à fondre. S'il reste des portions non brûlées, on ajoute un peu de nitrate de potasse pulvérisé et sec, et l'on calcine de nouveau, jusqu'à ce que toutes les parties organiques soient brûlées. Après refroidissement, le creuset est introduit dans une capsule contenant de l'eau ; on acidule par HCl, en couvrant la capsule ; on chauffe à l'ébullition, afin de chasser CO^2 et les vapeurs nitreuses ; on filtre afin de séparer la silice, et l'on fait passer un courant de H^2S dans le filtratum chaud. Le précipité est recueilli sur un filtre en amiante, desséché, calciné dans un courant de CO^2 et pesé à l'état de Sb^2S^3.

Cette méthode donne de très bons résultats, mais à la condition que les matières organiques soient complètement brûlées.

L. G.

Séparation quantitative et directe du chlore d'avec le brome. — M. LAUNCELOT W. ANDREWS (*Journ. of amer. chemical Society*, 1907, p. 275). — Prendre une fiole de Kjeldahl de 400 à 500 cc. possédant un col de 20 à 25 cen-

timètres de longueur ; y introduire le mélange de chlorure et de bromure, puis une solution d'iodate de potasse, de l'acide nitrique et une quantité d'eau suffisante pour que le volume total du mélange soit compris entre 200 et 250 cc. ; la fiole est disposée de façon à être sous un angle de 30° par rapport à la verticale et doit reposer sur une forte plaque d'amiante, percée en son centre d'une ouverture de 5 centim. environ. Cette disposition a pour but d'éviter le contact de la flamme du bec servant à chauffer, sur les côtés de la fiole. Le long col de la fiole a pour effet de servir de réfrigérant à reflux, en permettant le retour à la fiole des quelques traces d'HCl qui pourraient se dégager lorsque le volume du liquide est réduit au minimum. On chauffe à l'ébullition avec un bec Bunsen, jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit à 90 cc. ; lorsque la quantité de chlore est faible, on peut réduire à 60 cc. sans perte appréciable, mais, d'une façon générale, il est préférable de ne pas pousser la réduction au-delà de 90 cc. La solution est, à ce moment, parfaitement incolore, et il ne reste qu'une trace de brome. On ajoute 100 cc. d'eau distillée, et l'on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il se soit évaporé 50 cc. de liquide ; la vapeur peut à ce moment être essayée avec un papier à la fluorescéine, et, si la couleur jaune de celui-ci ne se transforme pas en rouge, c'est que le brome est complètement chassé. Néanmoins, pour plus de sûreté, on adapte à l'extrémité du col de la fiole un bouchon en caoutchouc très propre, muni d'un tube recourbé, et l'on fait plonger celui-ci dans un tube à essai contenant 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 2 p. 100, additionnée d'un peu d'HCl dilué pour lui donner une légère réaction acide ; la vapeur passe dans ce mélange jusqu'à ce que le contenu soit devenu chaud, ce qui demande environ 40 secondes, et, si le liquide à ce moment ne donne aucune coloration jaune, le brome peut être considéré comme complètement expulsé. Cet essai est beaucoup plus délicat que celui au papier à la fluorescéine et que celui qui consiste à se servir d'une solution de bicarbonate de soude légèrement colorée avec de l'indigo.

Lorsque le brome est complètement expulsé, on ajoute, sans interrompre l'ébullition, 1 cc. à 1 cc.5 d'une solution d'acide phosphoreux à 25 p. 100 ; on continue l'ébullition jusqu'à élimination complète de l'iode, ce qui se reconnaît à la coloration ; cette opération demande 5 minutes au plus ; enfin, le liquide restant dans la fiole est distillé jusqu'à ce que son volume soit réduit à 90 cc.

A la solution bien incolore et refroidie restant dans la fiole, on ajoute un excès modéré d'une solution N/20 ou N/50 de nitrate d'argent, puis un fragment d'un bon papier à filtrer, et l'on agite violemment jusqu'à ce que le papier soit réduit en pulpe ; on filtre ; on lave l'insoluble ; on ajoute au filtratum 5 cc. d'une

solution de nitrate ferrique à 10 p. 100, puis on titre d'après la méthode de Volhard avec une solution N/20 ou N/50 de sulfocyanure jusqu'à coloration rouge persistante.

Tous les réactifs doivent être contrôlés au point de vue du chlore.

La solution d'iodate de potassium doit être N/5, c'est-à-dire contenir 7 gr. 138 de ce sel par litre.

La vérification de cette solution, ainsi que des autres réactifs, au point de vue du chlore, doit se faire en effectuant un essai à blanc avec 2 gr. de KI, une quantité convenable de solution d'iodate, d'acide nitrique et d'acide phosphoreux.

Pour le dosage du chlore dans le bromure de potassium ordinaire, le tableau suivant permet de connaître la quantité de réactifs et de substance à employer, suivant la richesse approximative en chlore du bromure à essayer :

Si le mélange KCl + BKr contient p. 100 de KCl	Poids à employer de KCl+KBr	Solution N/5 d'iodate de potasse	Acide nitrique 2N
de 5 à 10	0 gr. 600	36 cc.	20 cc.
de 1,5 à 5	1 gr. 800	96 cc.	26 cc.
de 0,25 à 1,5	3 gr. 600	186 cc.	35 cc.

Dosage du chlore dans le brome industriel. — Introduire 3 gr. de brome exactement pesés (ou davantage si la quantité de chlore est inférieure à 0,5 p. 100) dans une solution de 2 gr. d'iodure de potassium dans 50 cc. d'eau, contenue dans une fiole fermée par un bouchon à l'émeri (si l'on opère pendant la saison chaude, il est nécessaire que cette fiole soit refroidie dans de la glace). Dans tous les cas, la fiole, après l'addition du brôme, est fermée rapidement, puis agitée vigoureusement ; on transvase dans une fiole de Kjeldahl de 400 cc., sans s'occuper du dégagement des vapeurs d'iode et de brome, et, après avoir rincé la fiole bouchée, on ajoute 60 cc. de la solution d'iodate de potasse, 24 cc. d'acide nitrique et une quantité d'eau suffisante pour faire un volume d'environ 250 cc. ; on procède ensuite comme il a été dit plus haut.

H. C.

Dosage de l'acétanilide et de la phénacétine dans les préparations pharmaceutiques. — MM. J.-L. TURNER et CH.-E. VANDERLEED (*American Journal of Pharmacy*, 1907, p. 151). — On peut employer deux méthodes pour le dosage de l'acétanilide :

1° Par saponification de l'acétanilide au moyen d'un alcali et distillation de l'aniline produite ; acidulation du distillatum avec HCl ; diazotation au moyen du nitrite de sodium à basse température. Finalement, on fait la combinaison avec l'acide β-naphtol-

α-disulfonique. La quantité de colorant azo formé peut être estimée par comparaison colorimétrique avec une solution du même principe colorant préparé au moyen d'une proportion connue d'aniline fraîchement distillée ;

2° Par saponification de l'acétanilide au moyen d'un alcali, distillation de l'acide acétique par addition d'un acide sur l'acétate formé, et titrage du distillatum.

La première méthode est trop longue et trop difficile, tandis que la deuxième peut être appliquée facilement par presque tous les chimistes.

Voici comment opèrent les auteurs :

1 gr. d'acétanilide est saponifiée en chauffant à l'ébullition, pendant 1 ou 2 heures, dans une fiole munie d'un réfrigérant ascendant, avec 3 gr. de soude caustique, 20 cc. d'alcool et 10 cc. d'eau. La solution obtenue est transvasée dans une capsule, et l'alcool est chassé au bain-marie. Le résidu est versé dans un entonnoir à séparation et agité avec de l'éther, afin d'éliminer l'aniline provenant de la saponification ; la solution éthérée est agitée deux fois avec de l'eau pure, afin d'enlever quelques traces d'acétate de sodium, qui est un peu soluble dans l'éther ; les eaux provenant de ce traitement sont réunies avec la solution aqueuse originale.

Le mélange aqueux est placé dans une fiole de 1 litre de capacité et acidifié avec 25 cc. environ d'une solution d'acide phosphorique à 85 p. 100, et l'acide acétique est entraîné par un courant de vapeur d'eau. (Il est nécessaire de placer entre la fiole et le réfrigérant un tube à boules de Kjeldahl, afin d'éviter l'entraînement d'un peu d'acide phosphorique dans le distillatum). On pousse la distillation jusqu'à ce que le distillatum ne donne plus de réaction acide au papier de tournesol. Ordinairement 2 heures sont nécessaires pour arriver à ce but.

Le distillatum est titré à l'aide d'une solution de soude, en employant la phénolphtaléine comme indicateur ; 1 cc. de solution de soude normale équivaut à 0 gr. 13409 d'acétanilide.

Afin de s'assurer de l'applicabilité de cette méthode aux diverses préparations pharmaceutiques, les trois mélanges suivants ont été analysés au point de vue de l'acétalinide :

I. *Elixir contenant en solution alcoolique à 35° 0 gr. 947 d'acétanilide pour 100 cc. avec les composés suivants : extrait de chanvre indien, caféine, bicarbonate de soude, salicylate de soude, camphre monobromé, extrait de jusquiame, extrait fluide de gelsémium, extrait fluide de graine de céleri, esprit aromatique d'ammoniaque.*

150 cc. de cet élixir ont été évaporés au bain-marie, afin d'éliminer l'alcool. Le résidu a été agité à quatre reprises avec du chloroforme ; les solutions chloroformiques, réunies, ont été concentrées à un petit volume dans une fiole d'Erlenmeyer, au bainmarie, en évitant de produire une forte ébullition du chloroforme

pendant l'évaporation ; les dernières portions de chloroforme ont été éliminées par une addition répétée de petites quantités d'éther et distillation de celui-ci ; la complète élimination du chloroforme est nécessaire pour éviter, au cours de la saponification, la formation de phénylisocyanide, qui dégage une odeur extrêmement désagréable. Le dosage de l'acétanilide a été effectué d'après le procédé ci-dessus indiqué, et les résultats obtenus ont été satisfaisants.

II. *Mélange d'acétanilide et de salol.* — Ce mélange est très employé en médecine, et le dosage de l'acétanilide dans celui-ci est d'un intérêt tout particulier. Ce dosage présente une difficulté consistant en ce que le salol est saponifié et que le mélange distillé après acidification à l'aide de l'acide phosphorique laisse dégager l'acide phénique qui vient fausser les résultats du titrage de l'acide acétique. La méthode a été modifiée comme suit :

Après que le mélange saponifié a été acidulé par l'acide phosphorique, on l'agite une fois avec de l'éther. Tout le phénol est enlevé, mais, pour ne pas perdre d'acide acétique, l'éther est traité à trois reprises avec de l'eau, et les eaux de lavage sont réunies avec la première solution acide. La distillation dans un courant de vapeur est ensuite conduite comme plus haut.

Les résultats obtenus ont été également exacts

III. — *Gaze antiseptique, contenant de l'acétanilide, du sulfophénate de zinc, de l'alun, de l'acide borique, du thymol, du menthol, de l'eucalyptol et de la formaldéhyde.* — Un morceau de cette gaze a été coupé en deux parties. La première partie, qui pesait 51 gr 35, a été extraite complètement dans un appareil de Soxhlet avec le chloroforme, et la solution chloroformique a été traitée comme il a été dit pour l'élixir. La seconde partie, du poids de 48gr.500, a été traitée dans un appareil de Soxhlet avec de l'alcool, car les auteurs avaient supposé que le chloroforme ne pénétrait pas assez dans toutes les parties de la gaze. La solution alcoolique a été évaporée ; le résidu obtenu a été repris par l'eau, puis agité avec du chloroforme, et celui-ci a été traité par le procédé précédemment indiqué.

Les résultats obtenus ont été satisfaisants.

Conclusion. — La méthode peut donc être appliquée à tous les mélanges pharmaceutiques ; il est seulement nécessaire, d'une façon générale, de traiter le mélange avec le chloroforme ou avec l'alcool, dans le but d'obtenir l'acétanilide dans un état de pureté suffisant pour en permettre la saponification. Si, après la saponification et l'acidulation par l'acide phosphorique, certains acides volatils autres que l'acide acétique peuvent exister, il faut les enlever par l'éther avant la distillation.

Ce qui vient d'être dit s'applique aussi à la phénacétine. 1 cc. de solution normale de soude correspond à 0gr.17779 de phénacétine.

Il est évident que si, en même temps que l'acétanilide, il existe de la phénacétine ou d'autres composés acétylés, cette méthode ne peut pas être appliquée.

Quelques sels, comme les acétates, les nitrates, les nitrites, etc., peuvent influencer les résultats ; il faut éviter avec soin que les réactifs employés en contiennent.

Les chlorures sont sans influence, l'acide phosphorique ne déplaçant pas HCl.

S'il existe des carbonates, la solution, après acidification, doit être chauffée pendant quelques instants au réfrigérant ascendant afin d'éliminer CO^2.

Tous les joints de l'appareil doivent être faits avec du caoutchouc, les bouchons de liège absorbant l'acide acétique.

H. C.

Dosage de la morphine dissoute dans la glycérine. — MM. GORDIN et HARRISON (*Apotheker Zeit.*, 1906, p. 887). — Le dosage de la morphine dissoute dans la glycérine présente des difficultés, parce que les réactifs ordinaires de la morphine ne la précipitent pas complètement; on ne peut songer à éliminer la glycérine par volatilisation, car on serait obligé, pour cela, d'opérer à une température élevée qui altérerait l'alcaloïde.

Le procédé préconisé par les auteurs consiste à étendre la glycérine de trois fois son volume d'eau et à ajouter de la solution normale d'iode ; après un repos de douze heures, 80 p. 100 environ de la morphine sont précipités à l'état de cristaux de triiodure de morphine ; on recueille les cristaux ; on les lave avec la solution d'iode, et l'on titre la morphine alcalimétriquement.

Acide salicylique dans le vin et les conserves. — M. D. VITALI (*Giornale di farmacia*, 1906, p. 530). — Il vaut mieux employer le toluol que l'éther ; ce dernier entraîne, en effet, des acides organiques qui peuvent gêner la réaction du chlorure ferrique.

Avec le toluol, on peut déceler l'acide salicylique dans 10cc. de vin contenant 0gr.00005 d'acide salicylique.

On obtient une réaction très sensible de l'acide salicylique par le procédé suivant : à la solution salicylique, ajouter une goutte de solution de sulfate de cuivre assez diluée pour être incolore et évaporer à siccité.

Le résidu prend une belle coloration verte, qui devient violette par addition de chlorure ferrique.

A. D.

Falsification des huiles essentielles (*American Druggist*, 1906, p. 333). — On a déjà signalé l'addition aux huiles essentielles d'éthers artificiels, tels que le succinate d'éthyle ou

l'acétate de glycéryle. On emploie aussi, dans le même but, le citrate d'éthyle, surtout dans les essences de bergamote et de lavande. Pour rechercher cette falsification. Il faut distiller à pression réduite la majeure partie de l'essence ; le résidu est saponifié par la potasse et distillé.

L'alcool peut être caractérisé dans le produit de la distillation et l'acide citrique dans le résidu. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par J. Post, professeur honoraire à l'Université de Gœttingue, et B. Neumann, professeur à la Technische Hochschule de Darmstadt. Tome Ier, 1er fascicule. 1 vol. de 217 pages (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris, Ve). Prix : 6 fr. 50. — L'ouvrage de Post est très connu et très apprécié des chimistes. Le seul tort de sa première édition était de dater de près de 25 ans, et l'on sait combien l'industrie chimique s'est métamorphosée depuis un quart de siècle. Aussi nos lecteurs seront-ils très heureux d'apprendre l'apparition d'une deuxième édition.

Cette deuxième édition française du *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* de J. Post et B. Neumann comprendra deux volumes grand in-8° d'environ 900 pages chacun, avec de nombreuses figures ; elle sera publiée en huit fascicules se vendant séparément et renfermant, autant que possible, un groupe d'industries ayant entre elles certaines analogies.

Voici le sommaire du fascicule 1er, qui vient de paraître :

Chapitre I : *Eau et eaux résiduaires*. — Eau pour l'industrie. Prélèvement des échantillons. Examen physique. Essai qualitatif. Analyse quantitative. Détermination de la dureté. Oxydabilité. Examen microscopique et biologique. Conclusions à tirer des résultats analytiques. Eaux résiduaires industrielles. Composition Prise d'échantillon. Examen physique. Examen chimique. Examen biologique et microscopique. Conclusions à tirer des résultats obtenus.

Chapitre II : *Combustibles*. — Examen chimique des combustibles solides. Prise d'échantillon. Détermination de la composition chimique. Du rendement en coke. Des propriétés physiques. Analyse des cendres. Détermination du pouvoir calorifique. Calcul du pouvoir calorifique à l'aide des données de l'analyse élémentaire. Détermination directe. Tableau des résultats de l'examen analytique et calorimétrique.

Chapitre III : *Pyrométrie*. — Généralités. Thermomètre à mercure. Pyromètres fondés sur les points de fusion de corps solides. Pyromètres à eau ou calorimètres. Pyromètres thermo-électriques. Pyromètres optiques. Appareils enregistreurs.

Chapitre IV : *Gaz des fumées, gaz de chauffage, gaz des moteurs et gaz des mines*. — Méthodes et appareils gazométriques. Prise d'échantillon. Dosage des différents éléments des gaz des fumées,

des gaz de chauffage et des gaz des moteurs. Gaz absorbables. Gaz non absorbables. Combustion des mélanges gazeux. Appareils de Hempel. Application des appareils de Hempel à l'analyse des gaz. Burette de Bunte. Burette de Villot. Appareil de Drehschmidt. Appareils portatifs. Grisoumètres. Exemples de calcul des analyses. Méthodes spéciales pour l'analyse des différents mélanges gazeux. Gaz des fumées. Gaz des gazogènes. Gaz des hauts-fourneaux. Gaz des fours à coke. Gaz des mines et gaz naturels. Pouvoir calorifique des gaz de chauffage et des gaz des moteurs.

Fabrication des colles animales, par V. Cambon, ingénieur des arts et manufactures. 1 vol. de 216 pages, avec 50 fig. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 6 fr. — Cet ouvrage est l'œuvre d'un auteur particulièrement compétent, puisqu'il fut longtemps à la tête d'une des plus importantes fabriques françaises de colle et de gélatine.

Cet auteur a été bien inspiré en n'alourdissant pas son livre par la description de procédés de fabrication anciens plus ou moins empiriques et démodés. Par contre, il a rassemblé les méthodes scientifiques nouvelles, reconnues aujourd'hui les plus avantageuses et les seules à recommander.

C'est donc un travail original et bien personnel, dont l'utilité paraît incontestable, tant pour les fabricants que pour les chimistes.

Le chapitre des analyses des matières premières et des colles et gélatines intéressera plus particulièrement ces derniers et notamment le procédé imaginé par l'auteur pour déterminer la valeur marchande des colles et gélatines.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand, de Grasse, n° d'avril 1907 (2e série, n° 5). — La 1re partie, relative aux travaux scientifiques, contient une étude sur le linalol et la suite des recherches chimiques sur la végétation des plantes à parfums.

La 2e partie est consacrée à une revue industrielle, et enfin, la 3e partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des matières grasses (*suite*) (1).

Beurre de vache.

Dosage de l'eau. — Dans un petit vase cylindrique à fond plat, de même nature que ceux qui servent à doser dans le vide l'extrait des

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 296.

vins, ayant environ 5 centim. de diamètre sur 2 centim. de hauteur, peser 5 gr. de beurre non fondu et les chauffer pendant 12 à 14 heures à l'étuve à 100° ; s'assurer que deux pesées faites à une heure de distance n'accusent plus de variation sensible de poids et multiplier par 20 la perte de poids, pour la rapporter à 100 gr. de matière.

Remarque. — Il n'est pas indispensable que la dessiccation soit faite sans discontinuité.

Recherche des antiseptiques. — Les principaux antiseptiques employés sont les produits du bore et ceux du fluor ; on les recherche d'après le procédé qui sera indiqué ultérieurement dans une notice spéciale.

MARCHE ANALYTIQUE. — PRÉPARATION PRÉALABLE DE L'ÉCHANTILLON. — La détermination des constantes physiques et chimiques ne doit pas être effectuée sur le beurre en nature, mais sur la matière grasse privée par fusion et filtration des impuretés qui l'accompagnent (eau, caséine, etc.). C'est donc sur la matière ainsi purifiée que porteront les déterminations suivantes : indice de Crismer, indice de saponification, acides volatils solubles et insolubles, acides solubles totaux.

Purification. — Placer le beurre dans un bécher et le maintenir à l'étuve entre 45° et 60° jusqu'à séparation de la matière grasse, qui se réunit sous forme d'huile à la partie supérieure; cette huile est parfois claire et limpide, parfois trouble, notamment lorsqu'il existe de l'oléo-margarine dans le mélange; décanter cette huile sur un petit filtre à plis placé dans l'étuve même et recueillir le liquide clair et limpide, qui sert à effectuer toutes les déterminations.

DÉTERMINATION DE L'INDICE DE CRISMER OU TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION. — Sur un petit tube de verre ayant environ 8 centim. de longueur et 1 centim. de diamètre, tracer à l'acide fluorhydrique, au diamant ou au vernis, deux traits correspondant respectivement aux hauteurs occupées par 1 et 3 cc. de liquide ; ce tube étant bien sec et propre, y verser du beurre fondu et limpide jusqu'au trait correspondant à 1 cc., puis de l'alcool absolu du commerce de densité connue et voisine de 0,7967 jusqu'au second trait ; fermer le tube par un bouchon laissant passer en son centre un thermomètre gradué en 1/5 de degrés et à réservoir aussi petit que possible; s'assurer que le thermomètre ne touche en aucun point les parois et que son réservoir est entièrement immergé dans le liquide; chauffer ce tube à la flamme d'une veilleuse de bec Bunsen, en l'agitant doucement de haut en bas et de bas en haut jusqu'à ce que son contenu soit devenu homogène et limpide ; écarter alors le tube de la source de chaleur et continuer à l'agiter jusqu'à ce que son contenu se trouble ; noter la température correspondante ; réchauffer à nouveau le tube pour observer une seconde fois le trouble et vérifier le premier nombre obtenu, qui indique la température de trouble T : au moyen d'une pipette étroite, prélever 2 cc. du même beurre fondu et clair ; y ajouter 20 cc. d'alcool absolu, quelques gouttes de phtaléine du phénol et titrer l'acidité avec la potasse alcoolique au vingtième normale jusqu'à coloration rouge ; si N est le nombre de cc. d'alcali employé, la température critique de dissolution du beurre sera : $T + N$.

L'expérience a montré à M. Crismer que, pour les beurres purs, ce nombre permet de calculer l'indice de Reichert ; il suffit, pour y parvenir, de retrancher, du nombre 83,5, la somme $T + N$, d'où

$$\text{indice de Reichert} = 83{,}5 - (T + N).$$

Si l'alcool employé était à une densité voisine, mais différente de 0,7967, on pourrait passer du nombre observé à celui qu'aurait fourni l'alcool de densité 0,7967, en tenant compte que chaque accroissement de 0,0001 de la densité de l'alcool augmente de 0°186 la température de trouble, tandis que tout abaissement de 0,0001 de densité diminue la température de trouble de 0°186.

Si, par exemple, un alcool de densité 0,794 fournit à l'observation directe une température de trouble de 46°, l'alcool à 0,7967, qui présente un excès de densité de 0°0027, aurait fourni une température de trouble plus élevée de $27 \times 0{,}186 = 5°$. L'indice de trouble aura donc été de $46 + 5 = 51°$.

Nota. — La détermination de la densité de l'alcool se fait commodément en prenant la température critique en fonction d'un pétrole préalablement étalonné au moyen d'alcool éthylique anhydre et pour lequel une courbe de correspondance doit être établie.

Détermination des acides volatils. — *Réactifs* : Glycérine pure à 30° Baumé.

Lessive de soude obtenue en dissolvant 50 gr. de soude caustique à l'alcool, non carbonatée, dans 50 gr. d'eau ; 2 cc. de cette liqueur doivent saturer de 30 à 35 cc. de l'acide suivant :

Solution aqueuse de SO^4H^2, contenant 25 cc. d'acide à 66° Baumé par litre.

Pierre ponce pulvérisée.

Solution aqueuse N/10 de soude ou de potasse.

Pratique de l'essai. — 1. *Dosage des acides volatils solubles.* — Dans une fiole conique dite d'Erlenmeyer, d'une contenance de 300 cc. environ, introduire, au moyen d'un tube effilé, le beurre fondu et en peser exactement 5 gr. ; verser dessus 20 cc. de glycérine à 30° B., 2 cc. de lessive de soude ou la quantité voisine de 2 cc. qui est capable de saturer 30 cc. de SO^4H^2 ; placer sur une toile métallique chauffée par un bec Bunsen ouvert de telle façon que sa flamme trace sur la toile métallique un cercle rouge ayant approximativement la moitié du diamètre du fond de la fiole ; chauffer en agitant, jusqu'à ce que la masse qui, au début, mousse au point de déborder (ce qu'on évite en éloignant l'essai de la flamme) soit devenue tranquille et parfaitement homogène, résultat obtenu en 5 à 7 minutes environ ; s'assurer qu'il n'y a bien qu'une couche de liquide homogène ; laisser refroidir pendant 4 à 5 minutes sur un papier (pour isoler de la table) ; ajouter avec précaution et d'abord goutte à goutte, pour prévenir tout débordement, 90 cc. d'eau bouillante, dans laquelle le savon se dissout (en fournissant un liquide limpide), 50 cc. de SO^4H^2 à 25 cc. par litre et environ 0gr.1 de pierre ponce pulvérisée ; boucher la fiole avec un tube de 10 centim. de longueur environ, portant en son milieu une petite boule préalablement remplie d'amiante ou de laine de verre ; atteler à un réfrigérant descendant et distiller en chauffant vivement ; la flamme du bec Bunsen doit s'étaler sur presque toute la surface inférieure de la fiole conique ; de cette façon, on distille facilement, en 30 à 35 minutes, les 110 cc. de liquide nécessaires pour le titrage ; il est indispensable de distiller en 30 à 35 minutes environ et de recueillir 110 cc. : faire tomber, dans le ballon contenant le liquide distillé, gros comme un poids de talc ; boucher au liège et retourner douce-

ment et complètement le ballon sur lui-même, de façon que le talc reste à la surface du liquide ; agiter alors énergiquement pendant une demi-minute, en imprimant au ballon des secousses latérales très précipitées ; retourner à nouveau le ballon ; filtrer le liquide, sans perte, sur un filtre sec et sans plis de 4 à 5 centim. de diamètre ; recueillir exactement 100cc. et mesurer leur acidité au moyen d'alcali N/10 en présence de la phtaléine du phénol ; le nombre de cc. V utilisés doit être multiplié par 1,1 pour donner la mesure de l'acidité contenue dans les 110cc. ; il faudrait le multiplier à nouveau par 1,1 pour le transformer en indice de Reichert. M. Mougnaud a en effet constaté qu'on peut avec assez d'exactitude passer de l'indice de Leffmann-Beam à l'indice de Reichert, en ajoutant un dixième à la valeur trouvée.

2. *Dosage des acides volatils insolubles.* — Les acides volatils insolubles, retenus en majeure partie par le talc, se trouvent répartis dans trois récipients différents :

1° Dans le tube du réfrigérant de l'appareil de distillation ;
2° Dans le ballon de 110cc. ;
3° Sur le filtre, avec le talc.

Pour les réunir, enlever la fiole et son tube à boule et les remplacer par une autre fiole contenant de l'alcool à 90° et fermée par un bouchon donnant passage à un tube de verre qu'un caoutchouc permet de relier au réfrigérant descendant ; chauffer l'alcool de façon à en distiller 50 cc., qui suffisent parfaitement pour dissoudre les acides retenus par le réfrigérant.

Le filtre (contenant le talc) étant placé sur le ballon de 110 cc. qui renferme le distillatum inemployé, le crever avec un fil de platine, puis le laver complètement avec les 50 cc. d'alcool distillés précédemment ; ajouter au liquide le filtre lui-même et quelques gouttes de phtaléine du phénol, afin de doser l'acidité avec une liqueur alcaline N/10 ; le nombre A de cc. employés doit subir deux corrections : il faut d'abord en retrancher l'acidité des 10 cc. de liquide aqueux, laquelle (1) est $\frac{V}{10}$, puis l'acidité due à l'alcool et qu'on détermine par un titrage direct effectué sur 50cc. d'alcool, acidité correspondant à C cc. d'alcali N/10. Dès lors, on a, pour les acides volatils insolubles :

$$A - \left(\frac{V}{10} + C\right).$$

Détermination de l'indice de saponification. — Opérer comme il est dit précédemment.

Détermination des acides solubles totaux. — Opérer comme il est dit précédemment et multiplier le nombre de cc. d'alcali employé par 3, pour le ramener à 5gr. de beurre.

Huile d'olive.

Réactifs spéciaux. — Essai a l'acide azotique. — *Réactif* : acide azotique (D = 1,38).

(1) D'après le titrage précédent des acides volatils solubles.

Dans un tube à essai, verser 10 à 15 cc d'huile et un égal volume d'AzO^3H ; obturer le tube avec une lame de caoutchouc et agiter, sans produire d'émulsion et seulement pendant quelques instants ; placer le tube verticalement et l'examiner ; s'il s'agit d'une huile d'olive pure, celle-ci verdit ou se décolore par ce traitement pour brunir ensuite ; au contraire. elle brunit progressivement si elle renferme des huiles de graines ; de plus, la présence de l'huile de sésame est décelée par la coloration jaunâtre que prend l'acide; celui ci se sépare avec une couleur blanche en l'absence de l'huile de sésame.

Remarque. — Les huiles d'arachide et d'œillette virent peu au brun par ce réactif.

Procédé Bellier. — *Réactifs* : 1° Acide azotique de densité 1,38 parfaitement incolore, c'est-à-dire complètement dépourvu de vapeurs nitreuses et qu'on peut préparer avec un acide jaune en faisant passer dans celui-ci un courant d'air jusqu'à décoloration complète ou plus simplement en y projetant quelques cristaux d'urée et agitant jusqu'à décoloration ;

2° Benzine saturée de résorcine à froid.

Essai. — Dans un tube à essai, verser 2 cc. d'huile, 2 cc. de benzine saturée de résorcine et 2 cc. de l'acide nitrique dont il vient d'être parlé ; agiter et observer d'abord l'aspect du mélange et ensuite celui de l'acide inférieur qui se sépare.

Toutes les huiles virent au violet foncé, à l'exception de l'huile d'olive pure, qui donne une teinte grise, parfois violacée.

L'acide qui se sépare, jaune au début, fonce peu à peu et devient jaune-orangé, mais quand l'huile de sésame existe, l'acide séparé est vert et la coloration persiste pendant quelques minutes ; l'obtention de cette teinte verte caractérise l'huile de sésame, aucune autre matière grasse liquide ne la produisant dans les mêmes circonstances.

Recherche de l'huile d'arachide. — procédé Blarez. — *Réactif* : Solution contenant 4 à 5 gr. de potasse pure pour 100 cc. d'alcool à 90°.

Essai. — Dans un tube à essai de 15 à 18 centim., placer 1 cc. de l'huile à essayer, 15 cc. de la solution alcoolique de potasse ; chauffer au réfrigérant ascendant, de façon à maintenir une douce ébullition pendant un quart d'heure ; laisser refroidir ; retirer le tube à essai ; le boucher et l'abandonner à lui-même dans un endroit frais ou dans un courant d'eau entre 12 et 15° : en présence de l'huile d'arachide, il se forme un précipité dont l'importance est proportionnelle à la quantité d'huile d'arachide, tandis que les huiles d'olive pures restent limpides ; après un repos de 24 heures. le précipité formé permet toujours de reconnaître 10 p. 100 d'huile d'arachide.

En opérant exactement dans les mêmes conditions, mais en prenant 1 cc 5 d'huile au lieu de 1 cc., on obtient, après 24 heures de repos, la formation d'un précipité d'arachidate de potasse, même lorsqu'il n'y a que 5 p. 100 d'huile d'arachide dans le mélange. Dans tous les cas, le précipité floconneux, examiné à la loupe, doit présenter des cristaux très nets d'arachidate de potasse.

Nota. — La présence de l'huile de coton et de celle de sésame peut provoquer une réaction du même ordre que celle qui résulte de la présence de l'huile d'arachide, de sorte que la fraude est toujours attestée, et il ne peut y avoir de doute que sur sa nature.

En cas de doute, appliquer le procédé suivant, dû à M. Bellier :

Placer dans un gros tube à essais en verre mince 1 cc. de l'huile à essayer, 5 cc. de potasse alcoolique à 85 gr. de KOH par litre et chauffer jusqu'à dissolution complète, en faisant bouillir pendant 1 ou 2 minutes au réfrigérant ascendant; ajouter 1cc.5 d'acide acétique aqueux saturant juste les 5 cc. de potasse employés; agiter; on obtient ainsi une solution d'acétate de potasse et des acides gras de l'huile dans l'alcool à 70°; faire refroidir rapidement, en agitant le tube dans l'eau à une température inférieure à 20°; en très peu de temps, grâce à l'acétate de potasse, l'acide arachidique et les autres acides solides de l'huile se précipitent; lorsque ce précipité n'augmente plus, ajouter 50 cc. d'alcool à 70°, contenant 1 p. 100 en volume d'HCl; retourner plusieurs fois le tube pour opérer le mélange et placer dans l'eau à 17°-19°; lorsque l'huile contient plus de 10 p. 100 d'huile d'arachide, il reste un précipité d'acide arachidique plus ou moins abondant, mais toujours visible.

Au-dessous de 10 p. 100, le liquide est limpide ou à peu près, mais, si on le place pendant une demi-heure dans l'eau froide et si l'on regarde dans l'axe du tube, on observe un nuage qui en masque le fond; avec des huiles pures, au contraire, le fond du tube est parfaitement visible à travers le liquide très limpide. Quelques huiles de Tunisie et les huiles de coton et de sésame donnent un liquide louche, mais si on laisse la température remonter jusqu'à éclaircissement complet et qu'on place ensuite dans l'eau entre 17° et 19°, le trouble dû à l'huile d'arachide persiste seul.

Marche analytique. — Appliqué le procédé Bellier; 4 cas :

a. Mélange violet et acide vert ;
b. Mélange vert et acide vert;
c. Mélange violet et acide jaune brun ;
d. Mélange gris ou à peine violet et acide jaune.

Dans les cas *a* et *b*, la coloration verte de l'acide indique la présence de l'huile de sésame.

Evaluer par comparaison à peu près le quantum, ce procédé sensible dévoilant jusqu'à 1 p. 100 d'huile de sésame.

Dans les cas *c* et *d*, appliquer l'essai à l'acide azotique; si l'acide qui se sépare est jaune, il y a beaucoup de chances pour que l'huile de sésame soit présente; le constater par le réactif Villavecchia et Fabris, car, dans certains cas, l'huile de sésame peut échapper au réactif Bellier.

Rechercher l'huile de coton par le réactif Halphen, et, en cas de négative, par le procédé Becchi-Millau.

Rechercher l'huile d'arachide par le procédé Blarez ou le procédé Bellier.

Si aucune huile étrangère n'a été caractérisée, procéder à l'essai Cailletet.

Déterminer ensuite éventuellement l'indice d'iode et la déviation à l'oléoréfractomètre, qui révèlent la présence des autres huiles étrangères, à l'exception des huiles d'amande, d'arachide et de noisette.

Huile de noix.

Marche systématique de l'analyse. — La recherche des huiles demi-siccatives se fait ici comme il a été dit pour l'huile d'olive. Toutefois,

les acides brunissant fortement, il est utile, pour l'application des procédés Bellier, Villavecchia et Fabris, et aussi du procédé Halphen, d'opérer sur l'huile elle-même et sur l'huile préalablement décolorée, au moins en grande partie, par battage avec du bon noir Girard. La décoloration doit être assez poussée pour que la teinte fournie par l'agitation avec HCl ne soit presque plus sensible.

Recherche de l'huile de lin. — Procédé Halphen. — *Réactif* : préparer, au moment de l'emploi, une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, en ajoutant à ce solvant assez de brome pur pour que le volume soit augmenté de moitié. 10 cc. de solvant seront ainsi amenés à 15 cc.

Mode opératoire. — Au moyen d'un tube effilé dont on connaît le débit en gouttes d'huile de noix par cc., faire tomber, dans un tube à essais, 1/2 cc. d'huile ; y ajouter 10 cc. d'éther sulfurique à 66° ; boucher le tube et agiter pour dissoudre l'huile ; bromer ensuite le mélange en y versant, au moyen d'une burette graduée et à robinet (et par petites portions ajoutées successivement, en agitant chaque fois le tube pendant 2 ou 3 secondes), 1 cc. de la solution de brome ; boucher à nouveau ; renverser une fois le tube pour en rendre le contenu homogène et l'abandonner dans un bain d'eau à 25°.

La présence de l'huile de lin est caractérisée par ce fait qu'en moins de deux minutes, l'essai qui en renferme se trouble et devient opaque. Ce n'est que bien plus tard que l'huile de noix pure se trouble. La présence de l'huile d'œillette ne contrarie pas la réaction. Voici les temps nécessaires à la production d'un trouble appréciable à une distance de quelques centimètres :

Huile de noix :

De 1re pression et ancienne	7 minutes.
De 2e — —	11 —
De 2e pression + 6 p. 100 d'huile de lin .	Immédiatement.
+ 12 p. 100 d'huile d'œillette.	9 minutes.
+ 12 p. 100 d'huile d'œillette + 6 p. 100 d'huile de lin	Moins de 2 minutes.
+ 20 p. 100 d'huile d'œillette	11 minutes.

Détermination de la densité.

Détermination de la déviation à l'oléoréfractomètre.

Si ces derniers caractères sont normaux, effectuer l'essai Bellier.

Recherche de l'huile d'œillette et des autres huiles. — Procédé Bellier. — *Réactifs* : Solution de potasse préparée avec 16 gr. de potasse pure à l'alcool et 100 cc. d'alcool à 91°-93°.

Solution acétique composée de 25 gr. d'acide acétique cristallisable et de 75 cc. d'eau distillée.

Essai préliminaire. — Dans un bécher placer 5 cc. de la solution de potasse, puis quelques gouttes de phtaléine du phénol et déterminer exactement le volume V de la solution d'acide acétique qu'il faut employer pour produire la décoloration. Ce volume doit être voisin de 2 cc. 5.

Pratique de l'essai. — Dans un tube à essais de 2 centim. de diamètre sur 18 centim. de longueur, verser 1 cc. de l'huile à essayer, en la laissant s'écouler lentement; ajouter 5 cc. de solution alcoolique de

potasse et préparer exactement dans les mêmes conditions un essai témoin avec de l'huile de noix pure (1); élever progressivement la température, mais sans faire bouillir (pour prévenir toute évaporation), jusqu'à ce que les huiles soient dissoutes; fermer hermétiquement avec de bons bouchons; maintenir pendant 1/2 heure au bain-marie à 70° environ; laisser un peu refroidir; déboucher les tubes; ajouter dans chacun d'eux le volume V d'acide reconnu nécessaire dans l'essai préliminaire pour saturer exactement les 5 cc. de solution alcoolique de potasse; reboucher les tubes et les placer dans l'eau à 25° environ, puis, lorsqu'ils se sont équilibrés avec cette température, les placer ensemble dans l'eau à 17°-19°, en ayant soin d'agiter fréquemment. La présence de l'huile d'œillette active la séparation d'acides gras insolubles sous forme d'un trouble. Ce trouble se résout en un précipité qui, avec l'huile de noix pure, occupe à peine le fond concave du tube; il est beaucoup plus important avec l'huile d'œillette.

Noter le temps pendant lequel il faut laisser séjourner l'essai à la température de 17°-19° pour constater la présence d'un trouble; celui-ci se produit presqu'immédiatement avec les huiles d'olive, de sésame, de coton, d'arachide, de lin, de colza et de navette; il est plus lent avec l'huile d'œillette. Voici, à titre d'indication, les observations faites dans une série d'expériences (2) :

Numéros d'ordre	Huiles de noix	Huiles d'œillette	Temps nécessaire pour l'apparition d'un précipité visible
—	—	—	—
			Minutes
1	100	0	32
2	90	10	28
3	80	20	24
4	60	40	16
5	40	60	9
6	20	80	7
7	0	100	6

Les tubes 1 et 2, examinés à la loupe, se troublent presque en même temps, mais le précipité devient rapidement plus abondant dans le n° 2 que dans le n° 1.

Saindoux.

Marche analytique. — Maintenir à 40°-45° le saindoux, afin d'obtenir une masse limpide, qu'on filtre de façon à obtenir une graisse fondue claire; rechercher, d'abord, l'huile de coton par le réactif Halphen (3), l'huile de sésame par le réactif Bellier et par le réactif Villavecchia et Fabris.

Pour cette dernière, opérer sur la graisse fondue, mais prise à une

(1) Qu'on prépare facilement soi-même par expression directe ou par extraction à la benzine.

(2) *Annales de chimie analytique, 1905*, p. 52.

(3) Lorsque la coloration rouge est inférieure, comme intensité, à celle que donne un mélange à 2 p. 100 d'huile de coton, on ne doit conclure à la présence de cette huile que si les autres caractères la confirment.

température aussi basse que possible. D'autre part, faire fondre l'échantillon à une douce température ; en prendre environ 60 gr ; les agiter d'abord avec de l'eau chargée de carbonate de soude ; celle-ci étant soutirée, laver à l'eau chargée d'AzO^3H à 2 p. 100 ; s'assurer qu'après lavage et battage, l'eau de lavage est acide ; la décanter et laver à l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci soit tout à fait neutre ; la matière grasse ainsi purifiée est maintenue en un lieu chaud (40° à 50°) jusqu'à éclaircissement complet, puis filtrée sur un filtre à plis ; elle sert à rechercher l'huile de coton par le réactif Becchi-Millau.

En l'absence de réactions caractéristiques d'huiles, mesurer la déviation à l'oléoréfractomètre ; celle-ci est normale, déterminer l'indice d'iode.

Lorsque l'indice d'iode ne dépasse que de quelques unités le maximum de 60, il faut procéder à la détermination de l'indice d'iode des acides liquides séparés, comme il a été dit précédemment : pour cela, en peser 0 gr. 4 et opérer conformément aux indications données.

Beurre de cacao.

Marche analytique. — Si le produit ne se résout pas à la filtration en un liquide parfaitement limpide, il faut le dissoudre dans la benzine et filtrer le liquide en le jetant dans une allonge munie d'un tampon d'ouate sur lequel sera disposé :

1° Une couche de 2 centim. d'un mélange à parties égales de talc et d'amidon bien sec ;

2° Une colonne de 4 centim. de sable fin ;

3° Un tampon d'ouate.

Distiller le filtratum parfaitement limpide ; verser le résidu dans une capsule plate ayant un diamètre d'au moins 1 centim. par gr. de matière grasse qu'elle doit renfermer et chauffer pendant une demi-heure à une heure au bain-marie ; vérifier l'invariabilité du poids en continuant à chauffer encore pendant une demi heure.

Sur le produit ainsi obtenu, déterminer ;

1° L'indice de Crismer ;

2° L'indice de saponification ;

3° L'indice d'iode ;

4° Les acides volatils insolubles.

Appendice.

Détermination de la déviation a l'oléoréfractomètre. — *Description.* — L'appareil se compose de trois cuves circulaires renfermant : la plus grande, de l'eau ; l'intermédiaire, l'huile type ; la troisième, la matière à essayer. Ces cuves sont percées de fenêtres garnies de glaces disposées de telle sorte que le rayon lumineux émis par la flamme extérieure d'un brûleur Bunsen passe successivement par le collimateur, puis par les cuves et enfin dans une lunette qui permet d'observer la déviation subie et dont on mesure la valeur au moyen d'une échelle photographique à double graduation arbitraire, placée devant l'objectif à l'intérieur de la lunette.

Fonctionnement. — Pour faire une détermination avec cet appareil, commencer par introduire, à poste fixe, dans la flamme du bec Bunsen, une nacelle en platine dans laquelle on place un petit morceau

de sel marin fondu, de façon à avoir une flamme jaune et brillante ou même employer simplement un bec de gaz ordinaire.

Le réglage de l'appareil se fait à des températures différentes, suivant que l'essai doit être effectué sur des huiles ou sur des graisses. Nous avons dit que l'échelle photographique porte deux graduations : l'une, marquée OA, est employée pour les huiles ; l'autre, marquée OB, est utilisée pour les graisses.

S'il s'agit d'examiner une huile, placer dans la cuve extérieure de l'eau à 22°, dont on maintient exactement la température à l'aide d'une petite lampe fixée sur le pied de l'appareil et pouvant se déplacer verticalement, de façon à fournir, avec une même flamme, les quantités de chaleur différentes nécessaires pour le maintien de cette température de 22°.

D'autre part, faire chauffer, dans une capsule de porcelaine, de l'huile type, jusqu'à ce que sa température soit à 22°-24° ; en verser successivement dans la cuve médiane, qu'on ferme par son obturateur dès que la température est à 22°, et dans la cuve centrale, puis placer le couvercle qui ferme tout l'appareil. Deux thermomètres, placés l'un dans la cuve à eau, l'autre dans la plus petite cuve, permettent de rendre homogène par agitation et de constater que l'ensemble est bien à 22° exactement ; à ce moment, approcher l'œil de l'oculaire ; mettre la lunette au point en déplaçant la partie mobile, et, si l'appareil est bien placé en face et à hauteur de la source lumineuse, on aperçoit un disque divisé en deux parties : l'une brillante, l'autre noire ; la ligne qui sépare ces deux parties sert de repère ; l'amener à coïncider exactement avec le zéro de l'échelle A, en prenant dans chaque main l'une des deux vis qui se trouvent à l'extrémité du collimateur et en les manœuvrant en sens inverse ; après quoi les bloquer dans cette dernière position.

Pratique de l'essai.— L'appareil est alors prêt à fonctionner ; ouvrir le robinet inférieur de la plus petite cuve (cuve centrale), de façon à laisser échapper l'huile type qu'elle renferme, et la remplacer par le produit à examiner, qui doit être exactement à 22° au moment de la lecture. Il est bon de remplir et de vider trois fois la cuve, de façon à la bien rincer ; la remplir à nouveau et observer à quelle division de l'échelle A correspond le repère dont il a été parlé.

Pour les matières grasses concrètes, l'opération s'effectue exactement de la même façon, mais, dans ce cas, il faut maintenir la température dans tout l'appareil à 45° et faire le réglage et la lecture avec l'échelle B. Comme on a à lutter contre un rayonnement considérable, il faut introduire à l'origine, dans la cuve extérieure, de l'eau plus chaude (60°-65°) et porter à 47°-48° la matière à observer avant de la verser dans la cuve ; pour le nettoyage, il faut laver d'abord avec une huile fluide quelconque, puis à l'éther sulfurique.

Il est toujours indispensable, avant de faire une observation, de s'assurer que le bain-marie et l'huile à essayer sont bien, suivant les circonstances, à 22° ou à 45° exactement et d'agiter la matière grasse avec le thermomètre afin de la rendre homogène. Au moment de l'observation, le thermomètre doit être retiré de la cuve à huile.

Remarque. — Les huiles ou graisses destinées à l'examen optique doivent être parfaitement limpides ; on les obtient en cet état en les agitant avec un peu de noir animal et en les filtrant sur du papier où

de la ouate. Les indications sont faussées lorsque les produits sont acres ou acides.

ESSAI CAILLETET (APPLICABLE SEULEMENT A L'HUILE D'OLIVE). — Dans un tube à essai de 10 centim. de longueur sur 25 millim. de diamètre, verser 20 gr. de l'huile à analyser et 6 gouttes (1) d'acide sulfurique pur à 66° B.; agiter en secouant vivement pendant une minute; ajouter ensuite 9 gouttes d'AzO^3H pur à 40° B et agiter encore une fois pendant une minute; plonger le tube dans un bain-marie dont l'eau est préalablement portée à l'ébullition, en évitant toute rentrée d'eau; l'y laisser séjourner pendant 5 minutes exactement (lorsque les huiles sont pures, elles sont alors colorées en jaune, variant de la teinte beurre fondu au jaune foncé, tandis qu'en présence d'huile de graines la masse vire au brun-rougeâtre); le placer ensuite dans de l'eau dont la température est maintenue entre 8° et 10°, grâce à quelques fragments de glace, et, après un séjour de deux heures, l'observer.

A l'exception d'un petit nombre de produits, tels que les huiles du Maroc, la plupart des huiles comestibles sont ainsi solidifiées complètement, surtout lorsqu'elles sont de fabrication récente. La présence de 15 à 20 p. 100 d'huiles étrangères empêche en général la solidification et, sous ce rapport, l'huile d'œillette a une action particulièrement sensible.

Les produits qui, dans cet essai, auraient donné une nuance rouge-brun et une solidification incomplète seront considérés comme suspects et, par suite, soumis à une étude plus approfondie.

Arrêté admettant le laboratoire de la station œnologique de Montpellier à procéder aux analyses prévues par la loi sur les fraudes. — Par arrêté du ministre de l'Agriculture du 4 juillet 1907, le laboratoire de la station œnologique de Montpellier est admis à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend les départements de l'Hérault, de l'Aude et de l'Aveyron.

Ecole nationale des industries agricoles de Douai; brasserie, distillerie et sucrerie. — Les examens d'admission à l'Ecole nationale des industries agricoles auront lieu au siège de l'établissement, 17, rue de l'Université, à Douai, le lundi 7 octobre prochain, à 8 heures du matin.

Ils dureront environ deux jours.

Les demandes d'inscription des candidats devront parvenir au directeur de l'Ecole avant le 25 septembre 1907.

Tous les élèves diplômés sont placés à leur sortie de l'Ecole. Ils sont très recherchés par les industriels en raison des services qu'ils rendent par suite de leurs études spéciales.

Des bourses d'études et des remises de frais de scolarité sont

(1) Les gouttes d'acide sulfurique et nitrique sont versées avec un flacon compte-gouttes.

accordées aux aspirants les plus méritants et dont la situation de fortune est digne d'intérêt.

Pour tous renseignements, s'adresser au directeur de l'Ecole.

Distinction honorifique. — M. François Dupont, l'un des membres fondateurs du Syndicat des chimistes, vient d'être promu au grade de *Commandeur du Mérite agricole* à l'occasion de l'Exposition de Liège. Nous lui adressons nos bien sincères félicitations.

ERRATA

Dans l'article de M. Cormimbœuf, intitulé : *Etude analytique sur la recherche et l'identification des révélateurs photographiques*, qui a paru en deux fois dans les numéros de juin et juillet 1907, quelques erreurs doivent être rectifiées :

Dans le tableau qui se trouve aux pages 218 et 219, à la 6e ligne de la dernière colonne de droite, au lieu de : « *coloration rouge violet.* — 6 », il faut lire : « *coloration rouge violet.* — 5 ».

A la 7e ligne de la même colonne, au lieu de : « *aucune coloration.* — 5 », il faut lire : « *aucune coloration.* — 6 »

Au dernier paragraphe de la page 221, pour la formule du pyrogallol, au lieu de : $C^6H \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$, il faut lire : $C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$

Au premier paragraphe de la page 222, pour la formule de l'adurol, au lieu de : $C^3H^3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ Cl \end{matrix} \right.$, il faut lire : $C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ Cl \end{matrix} \right.$

A la 6e ligne de la page 223, au lieu de : « *ortol* », il faut lire : « *édinol* », et au lieu de : « *édinol* », il faut lire : « *ortol* ».

A la première ligne de la note du bas de la page 273, au lieu de : SO^4O^2, il faut lire : SO^4H^2.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'il peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Miches et, Paris (6e)

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur un procédé simple et rapide, applicable à la recherche et au dosage du savon dans les corps gras émulsionnés,

Par M. Duyk.

Il est parfois intéressant de se rendre compte de la présence, ainsi que de la proportion du savon entrant dans la composition de certaines huiles de graissage et de produits spéciaux que quelques industries, celle de la tannerie par exemple, utilisent en assez grande quantité.

Ces produits sont ordinairement constitués par des mélanges de corps gras de nature animale ou végétale ou bien de produits paraffiniques ou bien d'huiles de résine avec des savons mous ou durs, ou encore, et plus simplement, ce sont des corps gras partiellement saponifiés.

Ils forment des émulsions parfaites avec l'eau dans laquelle on les délaie ; les liquides obtenus sout laiteux, et le savon y est dissimulé au point que les moyens usuels (chaleur, dissolvants, etc.) ne parviennent point à les décomposer.

En ce qui concerne leur analyse, le procédé à suivre semble naturellement devoir s'inspirer des méthodes recommandées par les auteurs spécialistes pour déterminer la teneur de certains corps gras en insaponifiable, méthodes dont la plus usuelle consiste à épuiser la matière préalablement soumise à la saponification, au moyen d'un dissolvant éthéré, ligroïne ou mieux éther sulfurique (Lewkowitsch), lequel s'empare du corps gras indifférent, en laissant intact toute la partie passée à l'état de savon.

Mais nul n'ignore que cette méthode présente de grosses difficultés d'exécution et laisse la porte ouverte à des erreurs grossières provenant de ce qu'une proportion plus ou moins considérable de savon passe dans la solution éthérée, entraînée par le corps gras insaponifiable lui-même. Il est vrai que, pour remédier à cet inconvénient, on conseille d'évaluer alcalimétriquement la proportion de savon qu'elle renferme, en opérant sur le résidu de l'incinération de la matière passée dans l'éther.

Une semblable méthode est longue et compliquée ; de plus, elle devient pénible lorsqu'au cours des opérations intervient l'émulsion du liquide extracteur lui-même dans la matière saponifiée,

émulsion qui est persistante et contre laquelle les expédients usités en pareil cas sont souvent impuissants.

Les méthodes Allen et Thomson, Hurts, qui consistent à traiter la matière préalablement desséchée, celles de Spitz et Kœnig, Horn, Klimont, Nitsche sont susceptibles de donner de bons résultats, mais seulement dans la recherche de l'insaponifiable. Elles sont inapplicables dans le cas qui nous occupe.

Partant de ce fait que, pour détruire l'équilibre colloïdal de la matière grasse émulsionnée, il suffit ordinairement de faire intervenir une substance de nature cristalloïde n'ayant aucune action spécifique sur le savon, les sels de sodium, par exemple, j'ai essayé le sucre ordinaire, et les résultats obtenus ont été des plus satisfaisants.

La méthode au sucre est très pratique : pour qu'elle soit à l'abri de toute critique, il faut se conformer au mode opératoire suivant, qui est d'ailleurs très simple :

On délaie une quantité déterminée de la matière, 20 gr. par exemple, dans un volume connu d'eau chaude, et l'on introduit dans le mélange assez de sucre pour former avec celle-ci un sirop clair ; le tout ayant été placé dans une capsule de verre, on chauffe au bain-marie, en ayant soin d'agiter doucement ; on cesse de chauffer dès que les liquides se sont séparés en deux couches, la supérieure huileuse, l'inférieure aqueuse, transparente ou légèrement opalescente ; on verse le mélange, encore chaud, dans une boule à robinet, et l'on décante la couche aqueuse dans un vase contenant une solution concentrée de chlorure sodique pur.

Le savon, s'il y en a, se précipite entièrement, et il n'y a plus qu'à le recueillir sur un filtre, le laver au moyen d'eau salée, l'essorer, le dissoudre dans l'alcool fort et l'isoler ainsi dans un état de pureté très grand.

Cette méthode est également applicable à la recherche et au dosage du savon qui entre dans la composition de certains produits désinfectants à base de matières goudronneuses et de leurs dérivés.

(*Laboratoire des Contributions directes, douanes, accises* ; Bruxelles, juillet 1907).

Note sur l'acide malique dans les moûts et les vins ; sa consommation dans la fermentation (1),

Par M. W. Mestrezat

Chef des travaux de chimie à la Faculté de médecine de Montpellier.

En juillet 1906, j'indiquais les principes d'une méthode de dosage de l'acide malique en milieu complexe fondée sur l'insolubilité dans l'alcool à 65° du malate de baryte (2). Les acides tartrique et tannique, également précipités, étaient éliminés par des traitements appropriés, et l'acide malique était finalement dosé à l'aide du permanganate de potasse.

En appliquant cette méthode aux moûts de plusieurs cépages du midi de la France, on trouve que l'acide malique se rencontre dans ces derniers, même lorsqu'ils sont arrivés à un état de maturité avancé.

Les doses relevées sont importantes, supérieures parfois à celles de l'acide tartrique :

	Clairette 1905	Carignane 1905	Carignane 1906	Aramon 1906
	—	—	—	—
Acide malique par litre.	2,73	2,47	1,72	1,98

Calculé en acide sulfurique :

Acide malique par litre.	2,00	1.81	1,26	1,45
Acide tartrique. .	1,87	2.78	5,21	3,99

Dans les vins, les doses sont plus faibles, comme le montre le tableau suivant :

	St-Christol Hérault 1905	Coupage Hérault 1905	Aramon 1906	Hérault 1904 (bisulfité)	Carignane (pasteurisé en jeune)
	—	—	—	—	—
Acide malique par litre.	0,15	0,72	0,70	1,23	1,43

Il s'agit bien de la disparition réelle d'une partie de l'acide malique pendant la fermentation alcoolique, comme on l'établit expérimentalement par le dosage comparatif de cet acide sur un certain nombre de moûts et sur les vins qui en dérivent par fermentation :

(1) Communication présentée au Congrès de Bordeaux le 3 juillet 1907.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 16 juillet 1906.

	ARAMON				CARIGNANE	
	fermentation spontanée	fermentation pure	fermentation bisulfitée à 0,1 0/00	fermentation bisulfitée à 0,4 0/00	fermentation par levure pure	fermentation spontanée
	—	—	—	—	—	—
Moût. . . .	1,98	1,98	1,98	1,98	3,23	1,74
Teneur après fermentation (15 j. après) . .	0,70	1,15	1,18	1,23	2,39	0,64
Perte. . . .	1,23	0,83	0,80	0,75	0,84	1,10

Il y donc, comme cela ressort des chiffres précédents, consommation d'acide malique dans la fermentation alcoolique des moûts de raisin par la levure.

Kulisch, Wortmann, Schukow, Kayser, Moreau ont déjà parlé d'une consommation d'acide malique par la levure, *mais cela en dehors du phénomène de la fermentation et sans avoir procédé par dosage direct* de cet acide.

Cette consommation dépasse 1 gr. dans les fermentations spontanées, chiffre qu'elle n'atteint en général pas dans les fermentations pures ou dans celles où l'acide sulfureux employé a empêché le développement de germes étrangers.

J'ai refait, deux mois après la fermentation, le dosage de l'acide malique dans les essais précédents (*complètement fermentés*), et je n'ai pas observé de diminution appréciable.

La consommation de l'acide malique semble donc liée d'une manière étroite à la fermentation et à la présence de la levure.

J'indiquerai ultérieurement l'influence de la nature du milieu, de l'aération, de la température, ainsi que des variétés de levure et de différentes bactéries sur le phénomène.

La connaissance des doses d'acide malique d'un vin ou d'un moût conduirait également à des conclusions intéressantes en ce qui concerne la constitution et la nature de l'acidité de ces liquides.

Les doses d'acide malique sont *égales*, pour les moûts, à la différence entre la *totalité* des acides organiques fixes renfermés dans le liquide et la somme des acides tartrique et tannique dosés individuellement. Pour les vins, les chiffres d'acide malique ne comblent pas totalement la différence.

Le chiffre total des acides organiques fixes est obtenu en ajoutant une quantité d'acide sulfurique équivalente à l'alcalinité des cendres aux acides fixes du vin, dosés directement, tenant ainsi compte de la partie libre et combinée de ces derniers.

La comparaison de ce *total* à la somme des acides *dosés individuellement* et exprimés en acide sulfurique donne la notion précise que les acides tartrique, malique et tannique *sont les seuls acides du moût* (1), tandis qu'il y a, en faible quantité d'ailleurs, dans les vins examinés, un acide non dosé engendré dans la fermentation.

Une connaissance plus approfondie du phénomène de la consommation d'acide malique nous permettra sans doute de préciser ce point.

Des sumacs et de leurs succédanés,

Par M. Eug. Collin.

Parmi les matières premières d'origine végétale, il en est quelques-unes dont les caractères, les propriétés et l'importance commerciale ne sont guère connus que de ceux qui les utilisent. Tels sont les *sumacs*, qui, à cause de leur richesse en tannin et en matière colorante, sont d'un fréquent usage dans la tannerie, la mégisserie et la teinturerie.

Le nom de *sumac* s'applique à un certain nombre de plantes du genre *Rhus* , de la famille des Térébinthacées ; par extension, il a été donné à d'autres plantes qui, possédant les mêmes propriétés, appartiennent à d'autres familles : tel est le *Redoul*, qui appartient à la famille des Coriariées.

On a réservé le nom de *sumacs vrais* à deux espèces principales, qui sont : le *Rhus coriaria* L. et le *Rhus cotinus* L. ; la première est beaucoup plus intéressante et plus appréciée que la seconde.

Ce sont les feuilles de sumac qui sont surtout utilisées dans l'industrie. Eu égard à leur prix, qui est relativement assez élevé, et à l'état de division sous lequel elles arrivent dans le commerce, elles sont le plus généralement falsifiées et mélangées avec toutes sortes de feuilles qui diminuent considérablement leur richesse en tannin et en matière colorante ; aussi est-il prudent de n'en prendre livraison qu'après avoir fait constater, par des experts compétents, leur richesse en tannin aussi bien que leur identité.

Les ouvrages consacrés à l'étude des matières premières étant très sobres de renseignements sur les caractères des sumacs, j'ai

(1) Rappelons à ce sujet l'identification faite par M. Ordonneau des prétendus acides glyoxyliques et glycoliques du moût avec l'acide tartronique qui prend toujours naissance quand les acides tartrique et malique sont en présence (*Bulletin Soc. chim.*, 1891, p. 261).

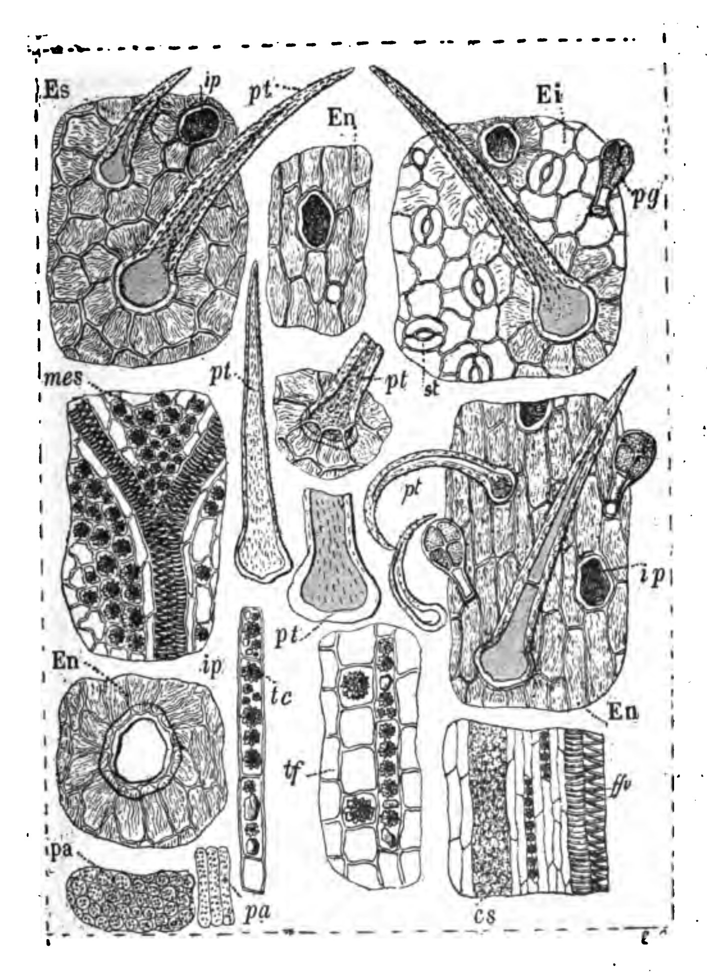
cru intéressant de publier cette note, qui pourra guider les experts chargés de l'analyse de ces produits.

Rhus coriaria L. ou sumac des corroyeurs. — Cette espèce, désignée encore sous le nom de *roure des corroyeurs*, croît dans la région méditerranéenne, notamment en Sicile et dans le Nord de l'Afrique. C'est elle qui fournit les produits commerciaux désignés sous le nom de *sumac de Sicile* ou *de Palerme*, *sumac du Portugal*, *sumac de Grèce*.

Description. — Les feuilles de *Rhus coriaria* sont assez longues, imparipinnées, composées de cinq à sept paires de folioles, qui sont sensiblement égales. Ces folioles, qui mesurent en moyenne 2 à 2 centim. et demi de largeur et de 3 à 4 centim. de longueur, sont généralement ovales-lancéolées, courtement acuminées au sommet, atténuées à la base, crénelées ou dentelées en forme de scie sur leurs bords ; parfois, elles sont assez régulièrement ovales et dépourvues de dents. Le limbe est velu sur ses deux faces. De la nervure médiane, qui est assez proéminente, surtout sur sa face inférieure, se détachent des nervures secondaires, qui sont sensiblement parallèles et se dirigent vers le sommet des dents. Les pétioles, également velus, prennent, en se desséchant, une teinte rougeâtre. Les jeunes pousses, comme les pétioles et les feuilles, ont une saveur astringente très prononcée.

Structure anatomique. — L'épiderme supérieur, recouvert par une *cuticule assez épaisse, fortement striée*, est formé de cellules polygonales à parois ondulées ; il est garni de quelques stomates assez rares et *d'un grand nombre de poils tecteurs plus ou moins longs*, *généralement unicellulaires*, *coniques*, *munis de parois assez épaisses et tuberculeuses*, *renflés en forme de bulbe à leur base*. Ces poils, assez caducs, laissent, en se détachant de l'épiderme, une cicatrice assez large, correspondant à leur point d'insertion. L'épiderme inférieur est recouvert par une cuticule moins épaisse, qui *n'est guère striée que dans le voisinage immédiat des poils ; il est garni d'un grand nombre de stomates, de poils tecteurs et de poils glanduleux*. Les stomates sont entourés par trois à quatre cellules, qui n'ont rien de régulier dans leur direction ; les poils glanduleux sont *renflés en forme de thyrse ou de massue, pluricellulaires*, divisés par des cloisons longitudinales et transversales, supportés par un pédicelle très court. Les poils tecteurs ressemblent, pour la plupart, à ceux de l'épiderme supérieur : ils sont toutefois accompagnés de poils plus courts, recourbés en forme de crochet. Le mésophylle est hétérogène, asymétrique, formé en haut d'une rangée de cellules en palissade et, dans sa région inférieure, d'un parenchyme très riche en cristaux *étoilés* d'oxalate de chaux, qui

sont surtout confluents dans le voisinage des nervures. La nervure médiane est recouverte par un épiderme très velu sur la face inférieure, qui porte également beaucoup de poils glandu-



Eléments de la poudre de sumac des corroyeurs.

cs, canal sécréteur ; *Ei*, épiderme inférieur ; *En*, épiderme de la nervure ; *Es*, épiderme supérieur ; *ffv*, faisceau fibro-vasculaire des nervures ; *ip*, insertion des poils tecteurs ; *pg*, poils glanduleux ; *pt*, poils tecteurs ; *st*, stomates ; *tc*, tube cristalligène ; *tf*, tissu fondamental.

leux. Sous l'épiderme existe un massif de collenchyme assez épais ; vient ensuite le tissu fondamental, très riche en cristaux étoilés mélangés de rares cristaux prismatiques. Le système libéro-ligneux est représenté par un cordon supérieur transversal

et par un cordon inférieur arqué, constitué par plusieurs faisceaux plus ou moins disjoints.

Chacun de ces faisceaux est recouvert par un liber cristalligène, dans lequel on observe un gros canal sécréteur, et par un péricycle plus ou moins lignifié.

Les feuilles du *Rhus coriaria* de bonne qualité contiennent, en moyenne, de 23 à 24 p. 100 de tannin ; quelques échantillons en donnent même jusqu'à 28 p. 100.

RHUS COTINUS L. ou COTINUS COGGYGRIA Scop., désigné sous les noms de *sumac fustet*, *arbre à perruques*, croît également dans l'Europe méridionale. Assez répandu en Hongrie, il est cultivé près de Valcimara, dans l'Apennin, où on l'appelle *scotino*. On le trouve dans beaucoup de nos jardins.

C'est cette espèce qui fournit le *sumac de Hongrie*, celui du sud du Tyrol et celui de Vénétie ou de Trieste.

Description. — Les feuilles de cette espèce sont généralement ovales, parfois tronquées à leur base et arrondies au sommet, longuement pétiolées ; leur limbe, d'un vert foncé, est glabre, entier sur ses bords ; il mesure de 3 à 5 centim. de largeur et autant de longueur ; de sa nervure médiane se détachent de fines nervures secondaires, qui se dirigent vers les bords du limbe après avoir fourni des ramifications tertiaires s'entre-croisant pour former un réseau très fin. Ces feuilles ont une saveur fortement astringente.

Structure anatomique. — L'épiderme supérieur est *glabre*, formé de cellules assez larges, munies de parois *ondulées*, recouvertes par une cuticule faiblement épaissie et *dépourvue de stries*. L'épiderme inférieur, formé de cellules plus petites, est garni de nombreux stomates qui n'offrent pas de particularités spéciales ; il est *dépourvu de poils tecteurs, mais garni de nombreux poils glanduleux pluricellulaires, en forme de trèfle*. Le système libéro-ligneux est représenté par un anneau ligneux formé de trois faisceaux, dont chacun présente, dans son liber cristalligène, un large canal sécréteur.

Les feuilles de *Rhus cotinus* ne renferment guère plus de 16 p. 100 de tannin.

PRÉPARATION DU SUMAC. — Après dessiccation, les feuilles et leurs pétioles sont broyés par un système de deux meules en pierre tournant sur une piste circulaire, semblables à celles qui sont employées pour le broyage des olives. Le produit obtenu, désigné commercialement sous le nom de *feuilles de sumac*, est vendu aux principaux fabricants de sumac et aux exportateurs.

Une certaine quantité est livrée aussi en cet état aux indus-

triels qui utilisent le sumac ; mais la plus grande partie est broyée une seconde et même une troisième fois, jusqu'à ce qu'elle soit réduite en une poudre grossière, qu'on tamise pour en séparer les fragment ligneux ou la poudre grossière qu'elle peut contenir. Cette poudre est ensuite pulvérisée de nouveau dans un mortier, jusqu'à ce qu'elle soit devenue à peu près impalpable, ce qui constitue le sumac fin.

Variétés commerciales. — Les principales variétés commerciales de sumac sont :

Le *sumac de Sicile* ou *de Palerme*, qui est de toutes les variétés la plus estimée et qui est récolté dans les environs de Catane et de Carini, à quelques lieues de Palerme. Il arrive à Marseille en balles de 50 à 60 kg. et comprend deux qualités : 1° le *sumac alcamo* ou de *Carini*, qui est en poudre fine, douce au toucher, d'un vert tendre velouté et tirant sur le jaune ; cette poudre, qui ne contient que peu ou pas de débris de pétiole, a une odeur agréable et une saveur fortement astringente ; 2° une qualité inférieure, d'une teinte un peu roussâtre, ayant une odeur plus faible et une saveur moins marquée.

Dans cette poudre, de même que dans les *sumacs d'Espagne*, de *Portugal*, de *Grèce*, on doit retrouver tous les éléments anatomiques représentés sur la figure ci-contre.

Le *sumac de Hongrie*, qui se présente sous l'apparence d'une poudre grossière, d'un vert jaunâtre, dans laquelle on distingue des fragments assez volumineux du limbe et du pétiole rougeâtre des feuilles. En faisant bouillir un peu de cette poudre grossière dans l'eau, on peut facilement séparer les deux épidermes des débris les plus volumineux provenant des limbes et observer ses caractères. Cette variété est caractérisée par l'absence de poils tecteurs sur les deux épidermes. Ces caractères doivent se retrouver dans les *sumacs du Tyrol* et *Trieste*.

Falsifications. — Le sumac de Sicile subit les falsifications les plus fréquentes et les plus variées ; les unes consistent à mélanger les débris de branches aux feuilles, à lui substituer du sumac qui, ayant déjà été épuisé et ayant, par conséquent, perdu la plus grande partie de ses qualités, est racheté à vil prix, séché et mélangé avec du sumac neuf. On utilise aussi, pour falsifier le sumac, un certain nombre de feuilles plus ou moins riches en tannin et qui, après pulvérisation, ne modifient pas sensiblement l'apparence et la teinte du vrai sumac. Ce genre de falsification est communément pratiqué, surtout par les exportateurs de sumac. Les feuilles le plus habituellement employées à cet effet sont, en première ligne, celles du *Pistacia lentiscus*, du *Tamarix*

africana, et, en seconde ligne, celles du *Rhus glabra*, du *Rhus metopium*, du *Coriara myrtifolia*, de l'*Ailantus glandulosa*, de l'*Osÿris compressa*.

Pour déterminer l'identité du sumac de Sicile, on fait bouillir un peu de la poudre suspecte dans l'eau alcalinisée ; on décante avec soin l'eau de lavage, jusqu'à ce qu'elle soit incolore, puis, la matière pulvérulente étant étendue sur une assiette de porcelaine, on en retire les débris les plus volumineux ; avec deux aiguilles, on essaie de séparer les deux épidermes, qui fournissent les principaux éléments de détermination, puis on désagrège le mésophylle afin d'en mieux constater la présence ou l'absence, ainsi que la forme des cristaux qui peuvent s'y trouver. Les diverses feuilles qui servent à falsifier le sumac présentent les caractères suivants :

Pistacia Lentiscus L. — Epiderme *glabre* sur les deux faces ; face supérieure dépourvue de stomates, formée de cellules ondulées, à parois ponctuées, mais *non striées ;* face inférieure pourvue de stomates arrondis, formée de cellules ondulées, recouvertes par une cuticule *striée*, assez épaisse. Fibres lignifiées, ponctuées ; les cristaux contenus dans les tubes cristalligènes du liber et dans le tissu fondamental sont le plus généralement *prismatiques* et *rhomboédriques*.

Tamarix africana. — Epiderme *glabre* sur ses deux faces, qui sont garnies de stomates et de *petites glandes bicellulaires*, très nombreuses et *peu proéminentes*. La cuticule qui recouvre l'épiderme est *lisse ;* l'épiderme inférieur est formé de cellules à *parois ponctuées ; pas de cristaux* dans le mésophylle.

Rhus glabra L. — Epiderme supérieur recouvert par une cuticule fortement *striée*, *dépourvue de stomates*, garni de poils tecteurs et de poils glanduleux. *Les poils tecteurs sont courts, coniques, un peu renflés à leur base ;* les poils glanduleux sont ovoïdes, *pluricellulaires*. La face inférieure, très velue, est garnie de nombreux stomates et de poils affectant des formes et des longueurs très variables. Tous ces poils sont *unicellulaires ;* les uns, très courts, sont arrondis à leur sommet ; les autres, plus ou moins longs, sont effilés au sommet, renflés à leur base, et ont des parois relativement peu épaisses. Les cristaux du mésophylle sont *étoilés*.

Rhus metopium L. — *Epiderme dépourvu de poils tecteurs et de poils glanduleux* et recouvert par une cuticule *lisse*. Face supérieure formée de cellules à parois épaisses et droites ; face inférieure formée de cellules très petites, ponctuées, avec des gros

stomates arrondis. Fibres légèrement *lignifiées* ; cristaux du méso-phylle *très gros* et *prismatiques*.

Coriara myrtifolia L. — Epiderme fortement *strié* sur ses deux faces, qui sont pourvues de stomates, mais *dépourvues de poils tecteurs et de poils glanduleux*. Caractérisé surtout par des stomates qui sont accompagnés de deux cellules parallèles à l'ostiole, dans lesquelles les *stries affectent un parallélisme très marqué*. Cristaux de mésophylle *prismatiques*, parfois à bords *arrondis ou déchiquetés*.

Ailantus glandulosa Desf. — Epiderme *strié* sur ses deux faces et garni de stomates *assez gros, ovoïdes*. La face inférieure porte quelques poils unicellulaires, coniques, assez longs. Les cristaux sont *prismatiques* et *étoilés*, plus ou moins gros.

Osyris compressa. — Epiderme *glabre*, non strié, formé de larges cellules polygonales, à parois très épaisses, garni sur les deux faces de stomates accompagnés de deux cellules *en forme de croissant*. Cristaux *prismatiques* dans les tubes cristalligènes du liber et *étoilés* dans le tissu fondamental. Fibres ligneuses *très épaisses*.

Dosage de l'acide tartrique total dans les tartres et les lies de vin,

Par M. le Dr P. Carles.

Dans une note précédente, nous avons montré qu'il est important, lorsqu'on veut doser le bitartrate de potasse des matières tartreuses, de prendre pour étalon un bitartrate de potasse pur, préparé conformément aux indications que nous avons données.

Nous allons aujourd'hui indiquer comment on doit opérer pour assurer la transformation intégrale du tartrate de chaux en bitartrate de potasse, but que poursuit la méthode de Goldenberg et Géraumont, méthode généralement adoptée en tous pays pour faire le dosage de l'acide tartrique total ; mais, pour apprécier la valeur de nos modifications, il est utile de rappeler la méthode originale, du moins dans ses grandes lignes. La voici : on fait macérer 6 gr. de matière tartreuse dans de l'eau contenant 9 cc. d'HCl, puis on complète avec de l'eau le volume de 100 cc.; on filtre et l'on prélève 50 cc. de la solution, sur lesquels on verse 2 gr. de carbonate de potasse en solution ; la liqueur doit rester finalement alcaline. On fait bouillir pendant dix minutes, afin de transformer le tartrate de chaux en tartrate neutre de potasse ; de telle sorte que, après nouvelle filtration, il suffit d'ajouter dans ce

liquide concentré un excès d'acide acétique pour faire passer tout l'acide tartrique sous forme de bitartrate; on lave avec de l'alcool fort, puis on évalue le poids du bitartrate séparé à l'aide d'une solution alcaline titrée avec le bitartrate de potasse étalon.

Lorsque la matière tartreuse mixte renferme peu de tartrate de chaux, sa transformation en crème de tartre est, par ce moyen, aisée, rapide et exacte. Il n'en est plus de même lorsque les proportions de tartrate de chaux atteignent celles du tartrate neutre de potasse ; dans ce cas, non-seulement le carbonate de potasse, quoique en excès sensible, est impuissant à compléter la transformation, mais il se produit de tels soubresauts dans le matras que, même entre les mains les plus habiles, l'opération est absolument en péril et qu'on a par suite tendance à l'abréger. Ces faits ont pour cause première la présence d'une quantité sensible de tartrate de chaux précipité à l'état de cristaux dans le liquide. Si ces cristaux y ont pris corps, c'est parce que la saturation de la liqueur acide s'est faite de façon lentement progressive, à cause du dégagement brusque d'acide carbonique au contact de la liqueur acide.

Il est aisé, du reste, de s'assurer qu'il persiste souvent du tartrate de chaux en nature dans ce milieu. A cet effet, lorsque la liqueur a été décantée et le précipité bien lavé, il suffit de l'arroser avec un peu d'acide acétique étendu. S'il se dissout intégralement, le but de l'opération est atteint. Dans le cas contraire, la partie insoluble résistante est mise au contact d'HCl étendu, qui le dissout rapidement. Mais si, dans ce liquide, on ajoute de l'acétate de chaux, et, si au bout de quelque temps, il se manifeste de nombreux cristaux, cela caractérise le tartrate de chaux. Son abondance donne la mesure du déficit causé au rendement final.

Il est facile de porter remède à cet aléa. Il suffit, pour cela, de mettre non pas le carbonate dans la solution acide, mais de faire l'inverse. De cette manière, il n'y a pas de dégagement sensible de CO^2 ; ce gaz est retenu par le carbonate alcalin, qui, devenu ainsi bi-carbonate, maintient le sel de chaux en solution. On comprend que, dans ces conditions, aucune parcelle de sel de chaux n'échappe à la transformation poursuivie.

La dissociation ultérieure du bicarbonate est aisée, mais si l'on mettait le liquide sur un feu même très doux, on s'exposerait à tout perdre, à cause de la brusquerie du départ de CO^2; si l'on tient le matras à la main, en l'agitant sans cesse et en le chauffant progressivement au gaz, la mousse se forme, monte et

descend selon l'intensité de la chaleur à laquelle on opère, et, lorsqu'on approche de 100°, elle tombe brusquement.

Dès ce moment, on règle le feu et on laisse bouillir pendant vingt minutes. Jamais nous n'avons vu un seul soubresaut se produire, jamais le carbonate de chaux n'a fourni d'insolubles dans l'acide acétique.

Cette sécurité opératoire a bien son prix, et l'on a, de plus, la certitude d'arriver à une exactitude irréprochable ; c'est parce que nous avons été toujours fidèle à ces précautions qu'on nous a longtemps accusé à l'étranger de donner des titres trop forts aux matières tartreuses dont les exportateurs nous confiaient le dosage ; la cause de ces majorations est ainsi nettement expliquée. Qu'on nous suive une seule fois dans la voie tracée, et nous sommes certain qu'on y restera, heureux de ne plus commettre inconsciemment des erreurs négatives qui, selon la quantité de tartrate de chaux en présence, vont de 0,50 à 1,50 p. 100. Lorsqu'il s'agit de wagon ou de cargaison de matières chères, vendues au degré, de pareils tours de main méritent assurément d'être pris en considération.

Iodure double de bismuth et de strychnine cristallisé,

Par M. Emm. Pozzi-Escot.

On sait que l'iodure de bismuth, dissous dans un excès d'iodure de potassium, donne des précipités avec tous les alcaloïdes ; il est admis, d'autre part, que tous ces précipités sont amorphes (1). Nous croyons intéressant de signaler que l'iodure double de bismuth et de strychnine peut être obtenu cristallisé et donne un très bon moyen de recherche microchimique de la strychnine. On se sert d'une solution très diluée et légèrement alcoolique de chlorure de bismuth ; on l'additionne d'un très grand excès d'iodure de potassium, et on la rend très franchement acide par HCl. La solution ainsi obtenue donne, avec les sels de strychnine en solution concentrée ou diluée, un précipité brun-chocolat, lourd, devenant très rapidement cristallin et tel qu'en agitant le tube on aperçoit de beaux reflets chatoyants. Au microscope, on observe un épais feutrage d'aiguilles prismatiques et un certain nombre d'aiguilles prismatiques isolées d'une belle couleur feu, très dicroïques.

(1) Frésenius, *Analyse qualitative*, 11e édition, p. 651.

Iodure double de bismuth et de cocaïne,

Par M. Emm. Pozzi-Escot.

Les sels de cocaïne donnent, avec l'iodure double de bismuth et de potassium, un précipité amorphe, rouge-brique. Si, au lieu de l'iodure double préparé comme on le recommande généralement, on emploie l'iodure de bismuth préparé comme il est dit dans la note précédente, en traitant par un grand excès d'iodure de potassium le chlorure de bismuth en solution très diluée et franchement acidulée par HCl, le précipité amorphe d'iodure double de bismuth et de cocaïne devient, surtout à la lumière et au bout de quelques heures, très franchement cristallin.

Au microscope, on observe un feutrage rouge vif à reflets feu, formé d'aiguilles très nettes. C'est une bonne réaction microchimique. Ce précipité est soluble dans l'alcool en donnant une solution jaune-orangé, mais il est impossible d'obtenir, par évaporation, de bonnes cristallisations ; celles-ci s'obtiennent très facilement en présence d'un excès de sel de bismuth, en solution aqueuse et au bout de quelques heures d'attente.

Sur le dosage du beurre dans le lait par le procédé Marchand,

Par M. E. Isnard,
Pharmacien aide-major de 1re classe à l'hôpital militaire de Guéryville.

Ayant eu à analyser le lait fourni à l'hôpital militaire de Guéryville, j'ai employé, pour le dosage du beurre, le procédé Marchand. J'ai été très surpris de ne voir aucune couche de matière grasse se séparer à la surface. J'ai essayé la modification apportée au procédé Marchand par le laboratoire municipal de Paris ; j'ai encore échoué. J'ai alors dosé par épuisement le beurre, et j'en ai trouvé 46 gr. 40 par litre ; d'autre part, l'alcalinité des cendres a été trouvée normale.

Je me suis renseigné chez le fournisseur de l'hôpital sur la nature du lait qu'il livrait. C'était un mélange de lait de de vache, de lait de brebis et de lait de chèvre, dans des proportions variables. Par tâtonnements, j'ai essayé plusieurs mélanges éthéro-alcooliques permettant de séparer le beurre du lait en une couche surnageante, et j'ai toujours opéré en faisant parallèlement le dosage pondéral du beurre dans le lait. Je me suis arrêté à la formule suivante :

Alcool à 86° : 70 cc.
Ether sulfurique ($D = 0{,}724$) : 50 cc.

J'ai employé le tube de Marchand, et j'ai suivi le mode opéra-

toire habituel, mais j'ai observé encore deux inconvénients : la formation de grumeaux et la variabilité de la proportion de beurre restant en solution.

Afin d'éliminer cette cause d'erreur, j'ai eu l'idée d'opérer avec un liquide de densité constante. Le mélange éthéro-alcoolique avait toujours la même densité ; il suffisait donc de ramener aussi le lait à une même densité. J'ai adopté comme densité uniforme 1.020, à 15°. J'ai amené le lait à la densité de 1.020 par addition d'eau distillée (1), en tenant compte de la proportion des deux liquides employés pour obtenir ce mélange, et j'ai opéré comme d'habitude avec le liquide éthéro-alcoolique ci-dessus formulé. Mes expériences, au nombre d'une quarantaine, ont porté sur des laits de vache, de brebis et de chèvre et m'ont donné des résultats assez satisfaisants. La constante soluble a varié dans d'assez faibles limites, en se maintenant aux environs de 7. J'ai adopté la moyenne de 6,70.

La formule donnant le beurre par litre est donc : $n \times 2,33 + 6,70$, n représentant le nombre de divisions lues sur le tube.

On a ainsi la teneur en beurre par litre de lait ramené à 1.020. Au moyen d'une règle de trois, on a la teneur en beurre du lait pur.

En opérant ainsi, le mélange se fait très bien ; on n'a jamais de grumeaux de caséine, mais un liquide d'une apparence bien homogène. Ce procédé m'a toujours donné des résultats semblables avec les laits de vache, de brebis ou de chèvre, tandis que le procédé Marchand (modification du laboratoire municipal), que j'ai toujours suivi en même temps, ne donnait rien ou donnait des résultats inexacts avec les laits de brebis ou de chèvre.

Avec le lait de vache, la couche surnageante est jaune, tandis qu'elle est incolore avec les laits de chèvre et de brebis.

Méthodes de convention pour l'analyse des matières fertilisantes, des substances alimentaires du bétail et des produits agricoles.

CONFÉRENCE INTERNATIONALE

(France, Belgique, Pays-Bas et Luxembourg)

Tenue à Paris les 10 et 11 juillet 1906.

En reproduisant *in extenso* le rapport officiel ci-dessous, nous ferons remarquer que la première partie de ce document, qui

(1) Si, par hasard, on est en présence d'un lait dont la densité est inférieure à 1.020, on ajoute une solution saturée de sucre de lait, au lieu d'ajouter de l'eau distillée.

traite de l'analyse des engrais et fourrages, se trouve dans le *Recueil international* que notre collègue M. Sidersky a publié en 1901 sous le titre : *Analyse des engrais* (Paris, Librairie polytechnique, 1901, p. 71 à 87). A cette époque, la convention n'existait qu'entre la *Belgique*, la *Hollande* et le *Luxembourg* En 1902, la France y a adhéré, et, à la dernière réunion, on a introduit dans la convention, avec quelques modifications, des éléments nouveaux dépassant le cadre primitivement limité aux engrais et aux fourrages. C'est ainsi que nous y trouvons des indications précieuses sur l'*essai du beurre*, objet d'échanges commerciaux entre les pays adhérents à la Conférence.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS AU LABORATOIRE.

Les engrais sont mélangés parfaitement et passés, autant que possible, au tamis à mailles de 0m.002; on peut faire exception, le cas échéant, pour les engrais très hygroscopiques, qui sont mélangés dans le flacon.

Pour les scories, on broie et l'on passe 50gr. au tamis de 0m.015 jusqu'à refus ; l'acier, qui est resté sur le tamis, est pesé pour corriger le dosage de l'acide phosphorique, qui est effectué sur la partie tamisée.

Il y a des cas où il est nécessaire de dissoudre la substance dans SO^4H^2 et de neutraliser par la craie (chiffons, déchets de laine, etc.).

Les aliments sont pulvérisés à l'aide d'un moulin et tamisés. Au besoin, on peut aider la pulvérisation en les broyant dans un mortier avec un poids déterminé de sable épuré par l'action d'un acide et calciné.

MÉTHODES D'ANALYSE.

I. — Matières fertilisantes.

I. — Azote.

Azote ammoniacal, sulfate d'ammoniaque. — Peser 10 gr. et les introduire avec de l'eau distillée dans un ballon de 1 litre ; porter au volume ; filtrer s'il y a lieu ; distiller 50cc. avec environ 3gr. de magnésie calcinée ; recueillir l'ammoniaque dans 20cc. de SO^4H^2 1/2 normal ; titrer l'excès de l'acide par une solution alcaline, de préférence de l'eau de baryte 1/4 normale.

Azote nitrique et azote nitreux. — *Méthode Schlœsing-Grandeau.* — A. *Nitrate de soude.* — Peser 16gr.5 ; introduire avec de l'eau bouillie dans un matras de 1/2 litre ; porter au volume ; traiter 10cc. dans l'appareil Schlœsing avec 50cc. d'une solution de chlorure ferreux saturée à froid et le même volume d'HCl concentré ; rincer l'entonnoir avec HCl demi-dilué ; com-

parer le volume obtenu avec celui produit dans les mêmes conditions par 10cc. d'une solution type de 33gr. de nitrate de soude pur et sec par litre ; avoir soin de ne remplir les tubes gradués qu'avec de l'eau distillée froide, fraîchement bouillie ; chasser l'air de l'appareil en introduisant un peu de nitrate ; en cas de plusieurs dosages, prendre le titre au milieu de la série.

B. *Nitrate de potasse.* — Peser 20gr. ; introduire avec de l'eau bouillie dans un ballon d'un 1/2 litre ; porter au volume ; opérer sur 10cc. Liqueur type : 40gr. de nitrate de potasse pur et sec par litre.

C. *Dosage du perchlorate.* — On dose d'abord dans le nitrate le chlore existant comme chlorure.

Ensuite 10gr. de nitrate sont introduits dans un creuset en cuivre de 5cent. 5 de diamètre et 8cent. de hauteur, pourvu d'un couvercle fermant bien ; on chauffe pendant 7 ou 8 minutes, la flamme ne dépassant pas le fond du creuset, et, après apparition des vapeurs nitreuses, on la diminue ; on dissout dans l'eau chaude, et l'on porte à 250cc. ; on filtre et l'on prélève 200cc., qu'on acidule avec AzO^3H ; on fait bouillir pendant cinq minutes, et l'on titre le chlore total. La différence des deux titrages représente le chlore du perchlorate, qui $\times$ 3,90 = perchlorate de potasse.

AZOTE ORGANIQUE, AZOTE CYANIQUE ET CHAUX AZOTÉE. — A. *Méthode Kjeldahl.* — Quantités à peser :

Sang, corne, 1gr. ;

Cuir, laine, tourteaux, engrais de poisson, 1 gr. 5 ;

Poudre d'os, 2gr.

Introduire la pesée dans un ballon ; ajouter, suivant l'importance de la prise d'essai, 10 à 20cc. de SO^4H^2 à 66° B, renfermant 10p. 100 d'acide phosphorique anhydre, puis une goutte de mercure (environ 0gr. 5) ou 0gr. 5 à 1gr. de bioxyde de mercure ; chauffer pendant une heure au moins après la décoloration complète ; laisser refroidir et diluer ; ajouter de la lessive de soude (350gr. d'hydrate de soude dans un litre d'eau) jusqu'à presque neutralisation, 40cc. d'une solution contenant, par litre, 50gr. de soude caustique et 20gr. de sulfure de sodium et un peu de pierre ponce ; rincer le col ; agiter et adapter à l'appareil à distiller. Toutes ces opérations doivent se faire rapidement. Recueillir les vapeurs dans 20 à 30cc. de SO^4H^2 1/2 normal ; faire bouillir et refroidir : titrer.

B. *Méthode Kjeldhal modifiée par Gunning.* — Pesées comme ci-dessus.

Ajouter 20cc. de SO^4H^2 à 66° B, et 1gr. de mercure ; agiter pour empêcher la formation de grumeaux ; chauffer ; lorsque la matière est charbonnée, ajouter 10 à 15gr. de sulfate de potasse en cristaux ; chauffer sur de forts brûleurs. L'attaque est finie en une demi-heure. Continuer comme ci-dessus.

Azote nitrique et azote ammoniacal. — *Engrais composés.* — Epuiser 10 gr. à 250 cc. ; opérer sur 25 ou 50 cc.

Azote nitrique : procédé Schlœsing-Grandeau.

Azote ammoniacal : distillation avec la magnésie.

Azote organique, azote cyanique et azote ammoniacal. — *Poudrette, engrais composés.* — 2 gr. — Azote total : procédé Kjeldahl.

Azote ammoniacal : distillation de la solution avec la magnésie.

Azote organique, azote cyanique et azote nitrique — *Engrais composés.* — 1 à 2 gr. – Azote total : procédé Kjeldahl-Jodlbauer.

Employer 20 à 30 cc d'acide sulfophénique contenant par litre 60 à 100 gr. d'acide phénique cristallisé. Pour faciliter la dissolution, il est recommandable de chauffer lentement jusqu'à 40°, de refroidir et d'ajouter par petites portions 1 gr. de poudre de zinc. Laisser digérer à froid pendant deux heures au moins ; continuer comme pour le procédé Kjeldahl ordinaire.

Azote nitrique : procédé Schlœsing-Grandeau.

Azote organique, cyanique, ammoniacal et azote nitrique. — *Guanos, engrais composés.* — Azote total : procédé Kjeldahl-Jodlbauer.

Azote ammoniacal : distillation de la solution de l'engrais avec la magnésie.

Azote nitrique : procédé Schlœsing-Grandeau.

Azote organique et cyanique = Azote total — (Azote ammoniacal + Azote nitrique).

N. B. — Pour les deux cas précédents, on peut aussi opérer de la manière suivante : chasser l'azote nitrique par ébullition avec HCl et le chlorure ferreux. On revient alors au cas de l'azote organique seul ou à celui de l'azote organique et de l'azote ammoniacal. L'azote nitrique est dosé sur une prise d'essai par le procédé Schlœsing Grandeau.

II. — Acide phosphorique.

Acide phosphorique soluble dans les acides minéraux. — Peser 5 gr. ; y ajouter 50 cc. d'AzO^3H (D. 1.20) ou d'eau régale + 150 cc. d'eau ; faire bouillir pendant une demi-heure ; porter à 500 cc. et filtrer.

Prendre, pour phosphate riche, phosphate précipité et scories au-dessus de 20 p. 100, 25 cc ; pour phosphate pauvre, superphosphate et scories de 20 p. 100 et au-dessous, 50 cc.

Neutraliser par l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide libre ; précipiter à chaud par 100 cc. d'une solution de nitromolybdate d'ammoniaque ; faire bouillir et filtrer à chaud ou bien chauffer au bain-marie à 80° pendant une demi-heure. On peut aussi précipiter à froid par agitation mécanique. Laver avec

100 à 150cc. d'AzO^3H à 1p.100, du nitrate d'ammoniaque à 10p.100 ou du nitro-molybdate à 5p.100, d'abord par décantation, et puis porter sur filtre. Pour les scories, il faut laver jusqu'à dissolution complète du silico-molybdate, ce qui est indiqué par la décoloration du liquide de lavage. Il faut environ 300cc. Redissoudre avec le moins possible d'ammoniaque concentrée ; laver avec ammoniaque à 5p.100 (0.98) et filtrer au besoin ; saturer la plus grande partie de l'ammoniaque par HCl ; précipiter à froid par 10cc. de mixture magnésienne ; verser d'abord 2 à 3 gouttes de mixture ; agiter jusqu'à apparition d'un trouble ; ajouter le restant goutte à goutte ; ajouter encore de l'ammoniaque concentrée, si c'est nécessaire, pour que le liquide final en contienne environ 5p.100 ; laisser déposer pendant 2 heures au moins ou agiter mécaniquement pendant une demi-heure ; filtrer ; laver avec ammoniaque à 5p.100 ; calciner et peser. Facteur, 0 64.

N. B. — Les matières fertilisantes organiques (guanos, poudre d'os, poudrette) peuvent être directement dissoutes dans AzO^3H ou l'eau régale ; les tourteaux et engrais de poissons doivent être désagrégés par SO^4H^2 pur suivant Kjeldahl. Le dosage de l'acide phosphorique dans les matières préalablement incinérées n'est plus admissible.

Acide phosphorique soluble dans l'eau (par digestion). — En présence du peroxyde de fer et de l'alumine, ce procédé donne des résultats inférieurs à celui par lavage.

Peser 20gr. La prise d'essai, placée dans un mortier en verre ou en porcelaine, est triturée avec 20 à 25cc. d'eau distillée froide. Cette opération est renouvelée plusieurs fois en versant chaque fois le liquide trouble dans un matras d'un litre. A la fin, le tout étant réuni dans le matras, on porte le volume à environ 900cc., et l'on agite pendant une demi-heure dans un appareil spécial. A défaut d'un appareil à rotation, on laisse digérer les superphosphates simples pendant deux heures et les superphosphates doubles (plus de 22p.100) durant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps ; on porte le volume à un litre ; on filtre : on prélève 50cc. (soit 1gr. de matière) ou 25cc. (soit 0gr.50 de matière) selon la richesse ; on dose l'acide phosphorique par la méthode au molybdate.

Acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate d'ammoniaque alcalin. — A. *Méthode générale applicable à tous les superphosphates desséchés ou non, organiques ou minéraux.*

Peser :

Superphosphate riche ou phosphate précipité, 1gr. ;

Superphosphate ordinaire (10 à 20p.100 de P^2O^5), 2gr. ;

Superphosphate pauvre et engrais composés à moins de 10p.100 de P^2O^5), 4gr.

Attaque : la prise d'essai, placée dans un petit mortier en

verre, est additionnée de 20 à 25 cc. d'eau et triturée jusqu'à délayage complet de la matière ; on décante sur un filtre, et l'on recueille la solution filtrée dans un matras jaugé de 250 cc. ; on répète trois fois l'opération, puis on jette le tout sur le filtre ; on continue à laver jusqu'au volume de 200 cc. environ ; on ajoute quelques gouttes d'AzO^3H et de l'eau jusqu'au trait ; le filtre contenant tout le résidu insoluble est introduit dans un matras jaugé de 250 cc avec 100 cc. de citrate d'ammoniaque alcalin, et l'on agite fortement, afin de dilacérer le filtre et de délayer le contenu. Le phosphate précipité est traité directement par le citrate.

L'action à froid sur le résidu insoluble sera prolongée pendant 15 heures et facilitée par l'agitation ; cette action sera suivie d'une digestion à 40° pendant une heure, comptée à partir du moment où le thermomètre placé dans le matras indique cette température.

Précipitation : de la solution citrique refroidie, portée à 250 cc. et filtrée, on prélève 50 cc., auxquels on ajoute 50 cc. de la solution aqueuse. Les 100 cc. de mélange sont traités par la méthode molybdique.

B. *Méthode spéciale pour les engrais contenant des sels bruts de Stassfurt, peu solubles dnns l'eau.*

4 gr. sont lavés comme d'habitude, et le liquide est reçu dans un matras de 500 cc. jusqu'à obtention d'environ 250 cc. ; le filtre est mis en macération pendant 24 heures dans 200 cc. d'eau, puis on filtre dans le matras précédent, et on lave jusqu'au trait ; ce deuxième filtre est traité par 100 cc. de citrate alcalin à 40° pendant une heure dans un matras de 250 cc. ; à 100 cc de la solution aqueuse, concentrés à 50 cc., on ajoute 50 cc. de la solution citrique. La précipitation se fait comme à l'ordinaire.

III. — Détermination de la finesse de la mouture.

La finesse de la mouture des scories est déterminée sur 50 gr. sur un tamis d'un diamètre de 20 cent., à fils écartés de 17 millim., soit une grandeur de mailles de 289 millim. carrés.

IV. — Examen de la pureté des scories.

D'après le Dr Wagner, l'acide phosphorique des scories de déphosphoration Thomas pures d'environ 75 p. 100 de finesse possède une solubilité de 75 à 90 p. 100 dans l'acide citrique à 2 p. 100. Voici la façon d'opérer : 5 gr. de scories sont introduits dans un flacon jaugé de 500 cc. ; on délaye dans un peu d'eau et 10 cc. d'alcool fort ; on ajoute 100 cc. d'une solution d'acide citrique à 10 p. 100 et l'on porte immédiatement le volume à 500 cc. ; on agite pendant une demi-heure à la température de 17°5, dans un

appareil faisant 40 à 50 tours à la minute ; aussitôt l'agitation terminée, on filtre, et l'on dose l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque dans 50 cc. de la solution.

Ce dosage n'est donné qu'à titre de renseignement, ainsi que la détermination de la densité et l'examen microscopique.

V. — Potasse.

A. — *Méthode générale* (Dosage à l'état de chloroplatinate de potassium). — *Sels de potasse.* — Peser 10 gr. et les introduire dans un matras de 1 litre ; porter à mi-volume ; faire bouillir ; précipiter exactement SO^4H^2 par le chlorure de baryum ; porter au volume ; filtrer ; prélever 20 cc. (chlorure et sulfate) ou 50 cc. (sels bruts) ; ajouter 10 cc. de chlorure de platine à 10 p. 100 ; évaporer à consistance sirupeuse ; reprendre par l'alcool à 85° ; écraser avec soin les cristaux et laver à l'alcool à 85° sur filtre taré ou dans le creuset de Gooch ; sécher à 125° à l'étuve à air ou à xylol. Coefficient : 0.194.

B. — *Méthodes spéciales.* — On met sur le même pied la méthode néerlandaise et celle de Corenwinder et Contamine.

a. — *Méthode néerlandaise.* — (Superphosphate potassique. Engrais composés). — Peser 20 gr. ; faire bouillir avec de l'eau pendant une demi heure ; porter à 500 cc. ; mesurer 50 cc. du filtratum ; ajouter du chlorure de baryum à l'ébullition pour précipiter exactement SO^4H^2 ; ajouter de l'hydrate de baryum en excès ; refroidir ; porter à 100 cc. ; ajouter à 50 cc. du filtratum, à l'ébullition, du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; refroidir ; porter à 100 cc. ; évaporer 50 cc. du filtratum ; chasser les sels ammoniacaux ; reprendre par l'eau ; filtrer ; continuer comme dans la méthode générale.

b. — *Méthode Corenwinder et Contamine.* — 10 gr. sont dissous dans 1 litre ; prendre 50 cc. ; ajouter 1 cc. d'HCl ; évaporer à siccité ; chasser les sels ammoniacaux et les matières organiques, s'il y a lieu, sans toutefois porter au rouge ; reprendre par l'eau acidulée à l'aide d'HCl ; ajouter 10 cc. de chlorure de platine à 10 p. 100 et évaporer à consistance sirupeuse ; épuiser par l'alcool à 85° ; redissoudre à l'aide d'eau chaude et recevoir la solution dans 50 cc. de formiate de soude à 10 p. 100 portés à l'ébullition ; chauffer jusqu'à réduction complète ; aciduler par HCl en évitant un trop grand excès ; filtrer ; laver à l'eau froide et calciner.

$$\text{Platine} \times 0.4837 = \text{potasse anhydre.}$$

La réduction peut se faire aussi à l'ébullition en solution neutre par 2 gr. de calomel. Ajouter ensuite 2 cc. d'HCl ; faire bouillir et filtrer.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Caractérisation de l'acétone. — MM. PORCHER et HERVIEUX. — Dans une communication faite à la Société de biologie, MM. Porcher et Hervieux font remarquer que, parmi les réactions proposées pour caractériser la présence de l'acétone dans les liquides organiques, il en est beaucoup qui ne sont pas propres à l'acétone.

La réaction la plus caractéristique est celle de Penzoldt, qui consiste à prendre quelques cc. du liquide contenant de l'acétone, auquel on ajoute quelques cristaux d'aldéhyde benzoïque orthonitrée ; on alcalinise fortement à l'aide de 4 à 5 gouttes de lessive de soude au 1/4; on chauffe légèrement; le liquide jaunit, puis devient vert, et enfin bleu, par suite de la formation d'indigotine, qu'on peut dissoudre dans le chloroforme. Cette réaction n'est réalisable que si le liquide essayé contient 1/250 d'acétone; il est toujours possible d'avoir un liquide renfermant cette proportion d'acétone en pratiquant une série de distillations successives dont on ne retient que les premières portions.

Nouveau procédé de dosage de l'ammoniaque. — M. RONCHÈSE. — Ce procédé est basé sur la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence un sel d'ammoniaque et un excès de formol ; il se forme de l'hexaméthylène-tétramine, tandis que l'acide du sel est mis en liberté.

Ce procédé peut servir à doser l'ammoniaque dans l'urine, attendu que l'urée n'est pas décomposée.

Le mode opératoire est le suivant : si la solution du sel ammoniacal est neutre, la prise d'essai est étendue à 100cc. environ avec de l'eau distillée exempte de CO^2, puis additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine et d'un grand excès de formol au demi ; on verse alors, à l'aide d'une burette, une solution décinormale de soude jusqu'à coloration légèrement rose du liquide. Chaque cc. de soude correspond à 0gr.0017 d'ammoniaque.

On ne peut pas remplacer la phénolphtaléine par le méthylorange ou la cochenille, parce que l'hexaméthylène-tétramine formée est alcaline vis-à-vis de ces indicateurs. Avec le tournesol, le virage n'est pas très net.

Si l'on dose un sel ammoniacal acide, il faut neutraliser la prise d'essai avant d'ajouter le formol ; mais on sait que les sels ammoniacaux agissent sur la phénolphtaléine en retardant l'apparition de la teinte rose; on est donc obligé d'ajouter quelques gouttes supplémentaires de soude, ce qui donne une légère erreur par défaut. On peut remédier à cet inconvénient en opé-

rant sur des prises d'essai ne contenant pas plus de 10cc. d'ammoniaque décinormale. Dans ces limites, la quantité de soude qu'il faut verser en trop est sensiblement proportionnelle à la quantité du sel ammoniacal; elle est sensiblement de 0cc.1 par 3cc. d'ammoniaque décinormale contenue dans la prise d'essai. Lorsque le dosage est terminé, on ajoute cette quantité au chiffre lu.

Lorsque l'acidité est due à un acide fort, on peut éviter toute correction et obtenir un dosage rigoureux en divisant la prise d'essai en deux parties égales ; avec l'une, on pratique le dosage indiqué ci dessus, sans neutralisation préalable ; sur l'autre, on détermine l'acidité en présence d'un indicateur non influencé par les sels ammoniaux. Le tournesol d'orcine, le résazurine, l'acide rosolique et la fluorescéine sont parmi les plus sensibles. On retranche ensuite du chiffre total la part qui revient à l'acidité préexistante.

Pour doser l'azote total dans une urine, on transforme les substances azotées en sulfate d'ammoniaque par le procédé Kjeldahl ; on rentre alors dans le cas d'un dosage d'ammoniaque en solution très acide; on neutralise la presque totalité de l'acide à l'aide de la soude au demi, et l'on achève la neutralisation à l'aide de la soude très diluée. On est alors ramené au dosage précédent. Chaque cc. de soude décinormale correspond à 0gr.0014 d'azote dans la prise d'essai.

Pour doser l'ammoniaque urinaire, on prend 10cc. d'urine, qu'on étend à 100cc. avec de l'eau distillée privée de CO^2 ; on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine; on neutralise avec la soude décinormale. et l'on s'arrête lorsqu'on obtient la coloration rose ; on ajoute 20cc. de solution neutre de formol au demi, et l'on verse ensuite de la soude décinormale jusqu'à coloration rose. Au nombre de cc. de soude obtenu on ajoute celui provenant de la correction ci-dessus indiquée (addition de 0cc.1 de soude par 3cc. d'ammoniaque.

Soit x le chiffre obtenu, on a :

$$x \times 0,17 = \text{ammoniaque par litre d'urine.}$$

Dosage de l'acidité totale et de l'acidité volatile dans les vins colorés. — M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 mai 1907). — On prend un certain volume de vin, qu'on porte à l'ébullition au réfrigérant ascendant, pour éliminer CO^2; lorsque la température du vin a pris celle du laboratoire, on en prend dans un verre 10 cc., qu'on additionne de 5 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'acétate mercurique; on agite; on verse sur un filtre; on rince le verre; on lave le filtre et le précipité avec l'eau distillée froide, jusqu'à obtention d'un volume de 300cc.; on ajoute au liquide 10cc. d'une solution de sel de Sei-

gnette à 20 p. 100 et 6 gouttes de solution de phénolphtaléine; soit *n* le nombre de cc. de liqueur potassique.

On répète le même dosage en opérant sur un mélange de 5 cc. d'acétate mercurique à 10 p. 100, 295 cc. d'eau distillée, 10 cc. de solution de sel de Seignette à 20 p. 100 et 6 gouttes de solution de phénolphtaléine; soit *n* le nombre de cc. de liqueur potassique.

La formule

$$\frac{n - n' \times 0.49 \times 100}{4}$$

donne l'acidité totale du vin exprimée en SO^4H^2.

Pour déterminer l'acidité volatile, on prend 10 cc. du vin privé de CO^2, qu'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait; on délaie l'extrait dans un peu d'eau chaude; on évapore de nouveau en consistance d'extrait; on reprend encore par un peu d'eau, et l'on opère comme précédemment; on a ainsi l'acidité fixe; pour avoir l'acidité volatile, il suffit de retrancher cette acidité fixe de l'acidité totale précédemment déterminée.

Le sublimé comme agent conservateur du lait destiné à l'analyse. — M. GRÉLOT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mai 1907). — Dans un travail antérieur (1), M. Grélot a critiqué l'emploi du bichromate de potasse comme agent conservateur du lait destiné à l'analyse; il a cherché le moyen de conserver le lait par un autre procédé, et, de tous les antiseptiques qu'il a essayés, le sublimé est celui qui lui a donné les meilleurs résultats. Il l'emploie à la dose de 0 gr.20 p. 1000 gr. de lait; ce corps ne modifie pas le pouvoir réfractométrique du lait; d'autre part, une solution de sublimé à 0,2 p. 1000 a un degré cryoscopique $\Delta = 0{,}003$, c'est-à-dire un chiffre à peu près négligeable.

Lorsque le lait est additionné de sublimé, on observe, au bout de plusieurs jours, un léger dépôt de mercure métallique, provenant d'une réduction d'une partie du bichlorure dissous, mais ce dépôt ne gêne pas l'analyse. D'autre part, malgré cette réduction, il reste assez de sublimé en solution pour que le lait ne s'altère pas. La conservation du lait ne laisse rien à désirer, attendu que, au bout de neuf jours, l'acidité du lait n'augmente jamais dans une proportion supérieure à 2/10 de cc. de potasse décinormale, en opérant sur 25 cc. de lait.

Quant aux indications réfractométriques et cryoscopiques, elles ne sont pas modifiées; la réfraction varie à peine, et le degré cryoscopique n'augmente que d'un demi-centième de degré.

Le sublimé ne s'oppose pas à la recherche du formol; M. Gré-

(1) *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 246.

lot a additionné un lait bichloruré à 0 gr.5 p. 1000 de 1/12500 de formol anhydre, et, trois semaines après, il a pu caractériser la présence du formol par la réaction de M. Denigès.

Le sublimé n'empêche pas davantage la recherche du borate de soude, de l'acide salicylique ou de tout autre antiseptique.

Le sublimé présente encore l'avantage d'être volatil, de sorte qu'il ne nécessite aucune correction du poids des cendres; d'ailleurs, serait-il fixe, que, à la dose de 0,2 p. 1000, l'erreur commise ne serait que de 1/35 pour les cendres et de 1/650 pour l'extrait sec, en prenant pour moyenne 7 gr. de cendres et 130 gr. d'extrait; or, ces chiffres varient d'un lait à un autre dans des limites plus considérables.

Afin de faciliter la solubilité du bichlorure de mercure, M. Grélot le mêle avec du sel ammoniac dans la proportion de 1 gr.25 de ce dernier sel pour 5 gr. de sublimé, et il prépare des comprimés contenant 5 centig. de sublimé, chaque comprimé devant être ajouté à 250 cc. de lait. L'addition d'une aussi faible dose de chlorhydrate d'ammoniaque ne modifie pas sensiblement le point de congélation, ni l'indice de réfraction.

Il n'y a pas, selon M. Grélot, à craindre que les fraudeurs n'ajoutent du sublimé à leur lait pour le conserver, car chacun sait que ce corps est toxique, et aucun vendeur n'oserait s'exposer à être poursuivi comme empoisonneur.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Représentation des résultats des analyses d'eaux minérales. — M. le Prof. JOSE CASARES GIL (*Revista de farmacia*, 1906, n° 6). — L'auteur a proposé à la Société des médecins hydrologistes, d'accord avec son collègue M. Muñoz del Castillo, de substituer à la composition arbitraire et hypothétique attribuée aux sels de minéralisation d'une eau, la représentation plus rationnelle qui dérive de la théorie des ions.

Selon la théorie d'Arrhénius, M. J. Casares Gil considère que certains corps, se dissolvant dans une grande quantité d'eau, se séparent en leurs ions, qui sont les éléments existant dissous. Dans une solution diluée de sulfate de potasse par exemple, les ions sulfurique et potasse sont les éléments dissous.

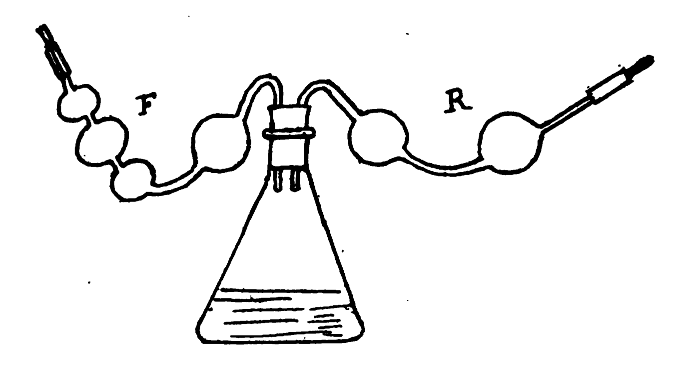
Dans les eaux minérales, que nous devons considérer comme des solutions salines généralement très diluées, les sels se rencontrent dissociés.

Dans ces conditions, il est inutile de rechercher si, dans ces mêmes eaux, le lithium se trouve combiné au chlore, au brome ou au fluor.

C'est en tenant compte de ces indications que les chimistes modernes doivent diriger leurs recherches et présenter leurs résultats. G. P.

Appareil pour la détermination quantitative de l'anhydride carbonique. — M. OLIVER Y RODÈS (*Revista de farmacia*, 1906, n° 5). — Le procédé employé par l'auteur est connu sous le nom de procédé par perte. Il consiste à attaquer le produit par un acide et à évaluer pondéralement la perte subie par le dégagement de CO^2.

L'appareil qu'il emploie peut être facilement construit dans tout laboratoire. Il consiste en un matras d'Erlenmeyer de 60 cc., fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par deux tubes à boules de la forme indiquée ci-dessous et fermés aux extrémités par une baguette de verre, maintenue par un caoutchouc.



Dans le tube R on place AzO^3H et dans le tube F SO^4H^2.

On débouche les deux tubes ; on aspire en F pour introduire l'acide nitrique dans le flacon ; on ferme aussitôt en R, et CO^2 vient se débarrasser de son humidité en traversant le tube F.

La perte de poids de l'appareil indique la quantité de CO^2 pour la prise d'essai. G. P.

Essai microscopique des fausses monnaies. — M. CLAESSENS (*Annales de pharmacie de Louvain* de juin 1906). — Généralement les fausses pièces sont coulées dans des moules obtenus à l'aide des pièces de bon aloi.

Pour reconnaître les fausses monnaies, on a recours à l'analyse chimique, et l'on examine aussi les pièces suspectes à la loupe. Certaines pièces sont faites avec tant d'habileté que l'examen à la loupe permet difficilement de savoir si la pièce a été coulée ou frappée. L'examen microscopique permet de triompher de cette difficulté.

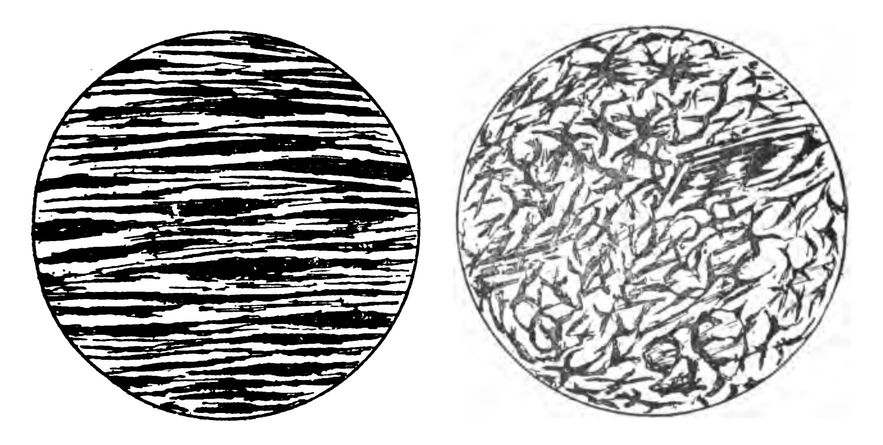
Les métaux alliés dans des proportions bien définies forment

des alliages homogènes, qui sont de vraies combinaisons. Si l'un des métaux est en excès, il reste en suspension dans l'alliage, et, par refroidissement, il se dépose sous forme de cristaux bien nets ou tout au moins il prend une orientation cristalline. On observe très bien ces cristallisations en examinant au microscope par réflexion une plaque de l'alliage spécialement préparée, c'est-à-dire polie, d'abord à la lime, puis à l'émeri ou à la potée d'étain, et enfin avec du bois, du papier parchemin ou de la peau de chamois. On peut faire apparaître plus nettement la structure de l'alliage en attaquant légèrement la surface polie avec des réactifs appropriés (acide nitrique dilué pour les monnaies d'argent, ammoniaque pour celles faites avec un alliage de nickel ou de cuivre).

Dans les fausses pièces, l'examen microscopique permet d'observer des réticulums cristallins.

Dans les monnaies de bon aloi, on ne voit pas de réticulum, et le métal en excès apparaît sous forme de stries à peu près parallèles.

Les figures ci-dessous représentent l'aspect d'une pièce coulée et d'une latte laminée.



Dans les pièces d'argent, les stries sont plus fines et plus serrées, la cristallisation étant plus grenue.

Lorsqu'on est appelé à dire si une pièce est légale, on peut procéder par comparaison. Si par hasard une fausse pièce a été laminée, le laminage est pratiqué dans des conditions différentes de celles qui sont pratiquées pour les pièces légales.

Sur les peroxydes. — MM. V. FORREGGER et H. PHILIPP (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 600). — *Peroxyde de calcium*. — Poudre blanc-jaunâtre ; D = 0,603. Contient environ

60 p. 100 d'hydroxyde et ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il peut être chauffé sans décomposition ni explosion à 200° dans une atmosphère sèche.

Peroxyde de strontium. — D = 0,546 ; contient 15 p. 100 d'hydroxyde et peut être chauffé à 150° sans décomposition. Sa décomposition partielle par l'eau permet de l'employer dans les poudres dentifrices.

Peroxyde de magnésium. — D = 0,615 ; contient 8 p. 100 d'oxygène utilisable. On peut le chauffer dans une atmosphère de 160° sans décomposition, mais il abandonne facilement son oxygène dans l'air humide.

Peroxyde de zinc. — Poudre lourde, de couleur blanc-jaunâtre ; D = 1,571 ; ne perd pas d'oxygène lorsqu'on le chauffe à 170° dans l'air sec, mais se décompose facilement au contact des matières organiques. A. D.

Dosage du benzène dans le gaz d'éclairage. — M. D. A. MORTON (*Journ. of amer. chem. Soc.*, 1906, p. 1728). — Cette méthode est basée sur ce fait que SO^4H^2 concentré absorbe rapidement les vapeurs de benzène. Après avoir dosé CO^2 dans le gaz par l'absorption au moyen d'une solution de potasse caustique, on procède au dosage du benzène de la façon suivante : le gaz résiduel est amené dans une pipette d'absorption ordinaire, contenant SO^4H^2 (D = 1,84) ; on agite le mélange pendant ***une minute***, puis on note la diminution du volume gazeux restant. L'erreur due à l'absorption de l'éthylène est insignifiante et celle-ci est pratiquement nulle lorsqu'il existe 1 p. 100 de benzène. Néanmoins, cette erreur peut être corrigée en se référant au tableau suivant ; le benzène a été déterminé comme il vient d'être dit plus haut, et l'éthylène immédiatement après par l'action de SO^4H^2 fumant.

Ethylène p. 100	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
	Contraction en cc. p. 100 de gaz.					
Benzène p. 100 : 0.0	0.05	0.10	0.10	0.15	0.20	0.25
— — 0.5	0.00	0.05	0.05	0.10	0.10	0.15
— — 1.0	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.10

H. C.

Eugatol, teinture pour cheveux. — MM. TOMASCZEWSKI et ERDMANN (*München medicinische Wochenschrift*, 1906, p. 359). — Aucun des produits usités jusqu'ici pour la teinture des cheveux ne donne des résultats absolument satisfaisants : ou

bien la nuance obtenue n'est pas celle qu'on désire, ou bien l'on a recours à des produits toxiques et susceptibles d'occasionner des dermatites ; c'est le cas du métol, du para-amidophénol et de la para-amino-diphénylamine, de la para-amino-phényltoluène-amine, de la 1-2 napthylène-diamine.

Les auteurs ont songé à soumettre quelques-unes de ces bases toxiques à la sulfonation, dans le but de les rendre inoffensives ; ils y sont parvenus en mélangeant les sels de sodium de l'acide ortho-amino-phénylsulfoné et de l'acide para-amino-diphénylamino-sulfoné.

Ils ont fait des essais avec ce mélange, additionné d'eau oxygénée, et, dans un seul cas, ils ont observé une légère irritation de la peau, qui a disparu rapidement.

Les auteurs ont donné à ce mélange le nom d'*Eugatol*.

Recherche des acides minéraux dans les vins et dans les vinaigres. (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1906, p. 449).

Réactifs.

A.	Aniline	5 gr.
	Acide acétique concentré . .	20 gr.
	Eau distillée . . . q. s. p.	100 cc.
B.	Furfurol récent	1 gr.
	Alcool à 95° . . . q. s. p.	100 cc.

A 50 cc. de vin ou de vinaigre, décoloré au noir animal, on ajoute 25 cc. d'alcool à 95° ; on prélève 10 cc. du mélange, et l'on ajoute 5 gouttes de solution A ; après agitation, on ajoute 5 gouttes de la solution B. Avec le vin ou le vinaigre pur, on obtient une coloration rosée, qui atteint son maximum d'intensité au bout d'une demi-heure. En présence d'un acide minéral quelconque, la coloration verdâtre primitive persiste sans coloration rosée. Cette réaction n'est pas applicable aux vins plâtrés.

A. D.

Coloration artificielle des fleurs. — M. H. KRŒMER (*Torreya*, décembre 1905). — On sait qu'on peut, en plongeant les tiges des fleurs coupées dans des solutions aqueuses diverses, obtenir en moins d'une heure de très belles colorations artificielles des pétales de ces fleurs. Les solutions doivent être faites à la dose de 7 à 8 gr. par litre d'eau. Lorsque la coloration voulue est atteinte, on retire les fleurs, qu'on place dans l'eau ordinaire.

Les couleurs qu'on peut employer sont les suivantes :

Jaune acide AT. . .	coloration en jaune canari.
Cyanol FF	— en bleu.
Orangé GG	— en orangé.
Magenta acide . . .	— en rouge pourpre.
Crocéine MOO . . .	— en rose saumon.
Ecarlate cristal CR . .	— en rose saumon pâle.
Naphtol noir B . . .	— en gris foncé.

Des mélanges à parties égales de jaune acide et de cyanol donnent du vert ; le jaune acide, avec le magenta acide, donne du cramoisi ; le cyanol, mélangé avec le magenta acide, donne du pourpre. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

L'urine au point de vue chimique et médical, par le Dr Ch. Blarez, professeur de chimie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux (Maloine, éditeur, 25-27, rue de l'École-de-Médecine, Paris). Prix : 3 fr. — Ce volume se distingue des ouvrages similaires par un cachet d'originalité qui en fait une œuvre scientifique et propre à l'auteur. En le parcourant, on peut constater que chaque point de l'analyse des urines a fait, de la part de l'auteur, l'objet d'une étude approfondie et qu'il a modifié la plupart des méthodes de recherche ou de dosage dans le but de les rendre tout à la fois exactes, commodes et d'une exécution rapide. C'est ainsi qu'on trouve dans ce livre des appareils nouveaux pour le dosage de l'urée, de l'azote total des urines, pour la préparation de l'hypobromite de soude, un nouvel appareil cryoscopique simplifié, une méthode pour le dosage volumétrique de l'acide urique, des considérations sur la densité des urines, une nouvelle méthode d'évaluation de l'acidité urinaire libre et totale. Enfin, il a conçu une nouvelle manière de représenter les résultats analytiques en les comparant à ceux que fournissent une urine normale type de même densité, ce qui permet de voir d'un seul coup d'œil les variations des rapports urologiques que l'urine examinée présente.

On lira également avec le plus grand intérêt les considérations physiologiques et pathologiques qui se rattachent aux principaux éléments constitutifs des urines ; nous recommandons aussi la lecture d'un chapitre spécial, qui est un véritable petit traité de séméiologie urinaire, dans lequel l'auteur, avec une prudence qui n'a d'égale que sa haute science en la matière, se contente de n'exposer que des faits bien précis et suffisamment étudiés pour qu'il soit permis de les prendre en sérieuse considération.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des épices et condiments.

Les épices existent dans le commerce à l'état entier et à l'état pulvérisé. Généralement pures sous le premier état, elles sont souvent falsifiées sous le second.

La falsification des épices entières consiste dans la substitution de substances analogues, aussi bien au point de vue de leur origine bota-

nique que de leur apparence extérieure, mais qui sont d'un prix tout différent. Ainsi on substitue couramment les cannelles de Chine et les cannelles de l'Inde à la cannelle de Ceylan, la badiane du Japon (qui est vénéneuse) à la badiane de Chine.

Parfois, la fraude consiste à faire subir aux épices, altérées par la vétusté ou rongées par les vers, des manipulations diverses, destinées à masquer ces altérations (muscades, gingembre).

Une autre fraude consiste à mettre en vente des épices de nature aromatique, après les avoir privées, par la distillation ou par l'épuisement au moyen de l'alcool, d'une partie de leur principe aromatique (anis, fenouil et vanille).

Le safran, épuisé d'une grande partie de sa matière colorante, est recoloré artificiellement ou additionné de matières végétales et de matières minérales.

A plusieurs reprises, les épices entières ont été falsifiées par addition ou substitution de produits naturels préalablement manipulés ou de produits artificiels fabriqués de toutes pièces avec des pâtes diverses, assez habilement moulées pour reproduire l'apparence extérieure des substances qu'on voulait sophistiquer. Les divers poivres factices rentrent dans cette catégorie.

La falsification des épices pulvérisées se borne rarement à mélanger les qualités ou espèces inférieures d'un produit avec les qualités supérieures ; le plus souvent elle consiste à incorporer une notable proportion de substances inertes et d'un prix tout à fait insignifiant dans un produit qui a une certaine valeur commerciale.

Examen des épices entières. — Les épices entières, comme toutes les autres substances végétales, possèdent un ensemble de caractères extérieurs qui permettent, dans la majorité des cas, de déterminer facilement leur identité. Cependant ces caractères, qui sont parfois inconstants dans la même substance, peuvent présenter, dans des substances qui, quoique appartenant au même genre, sont douées de propriétés toutes différentes, une analogie tellement grande qu'elle peut prêter à la confusion. Dans ce cas, l'examen des caractères extérieurs doit être rigoureusement complété par l'observation et la comparaison des caractères anatomiques.

Le mode opératoire consiste à pratiquer, dans la substance suspecte, qu'on a fait macérer préalablement pendant quelque temps dans un mélange de glycérine et d'alcool, une série de sections transversales, qu'on compare avec une préparation type de la substance qu'on suppose falsifiée.

Examen des épices pulvérisées. — La détermination des épices pulvérisées exige d'un expert la connaissance approfondie de la structure intime des substances qu'il est appelé à apprécier.

A défaut de cette connaissance, l'expert doit avoir à sa disposition un certain nombre de préparations faites avec le plus grand soin, dans lesquelles il se sera attaché à rassembler les divers éléments anatomiques qui constituent les épices sous les différents aspects qu'ils peuvent présenter dans ces substances réduites en poudre. Ces préparations pourraient être remplacées par des dessins reproduisant aussi exactement que possible ces diverses particularités anatomiques sous un grossissement de 250 à 300 diamètres, qui est le plus propre à ce genre de détermination.

Ces précautions sont absolument indispensables pour se prononcer avec certitude sur la pureté d'une épice réduite en poudre et pour éviter d'attribuer à l'intervention d'une substance étrangère des caractères qui sont inhérents à la nature même de l'épice à examiner.

Mode opératoire. — Pour pratiquer l'examen d'une épice pulvérisée, le mode opératoire est le suivant :

On délaie dans l'eau distillée 4 ou 5 gr. de substance préalablement mélangée ; on en fait une ou deux prises d'échantillon, qu'on examine directement au grossissement de 250 diamètres sous la glycérine pure d'abord. Cette première opération permet de conclure à la présence ou à l'absence d'un produit féculent autre que celui qui est contenu normalement dans l'épice suspecte. La présence d'une fécule étrangère ayant été constatée, on s'occupe de déterminer sa nature, en se basant sur la forme, la dimension, l'isolement ou l'agglomération des grains qui la constituent, ainsi que sur la présence ou l'absence et la disposition du hile et des stries concentriques qu'on peut observer à sa surface.

L'addition à la préparation d'une goutte de solution d'iodure de potassium iodé permet d'apprécier plus approximativement l'importance du mélange.

Une fois fixé sur ce point, on fait bouillir dans une capsule de porcelaine pendant quatre à cinq minutes, dans l'eau alcalinisée à 1 p. 100, une certaine quantité de la poudre à examiner ; on laisse refroidir et déposer ; on décante l'eau alcaline, qu'on remplace à plusieurs reprises par l'eau distillée, jusqu'à que celle-ci soit bien limpide ; on décante une dernière fois, et l'on étale avec un pinceau la plus grande partie du dépôt pulvérulent humide sur une assiette en porcelaine ou sur une plaque de verre placée sur une feuille de papier blanc. En tâtant les éléments divers avec la pointe d'un couteau ou d'une aiguille montée, on peut se rendre compte de leur résistance plus ou moins grande, qui suffit parfois pour fournir l'indication d'une fraude. En complétant cet essai par un examen à la loupe de la matière pulvérulente, on distingue rapidement s'il se trouve quelques éléments papyracés, mucilagineux, fibreux ou filamenteux, dont la présence semble anormale dans la poudre suspecte. On commence par examiner les éléments colorés, dont on a réuni quelques-uns en une seule masse s'ils sont homogènes dans leur teinte, et en plusieurs groupes s'ils sont d'une teinte différente ; on examine comparativement et successivement un certain nombre de ces éléments, pour être bien fixé sur leur nature ; si la différence de teinte révèle la présence d'une substance étrangère, la répartition des éléments diversement colorés sur le fond blanc de l'assiette ou de la plaque de verre permet d'apprécier approximativement l'importance de la fraude ; on opère de la même façon sur les autres éléments constituants de la poudre, qui sont grisâtres, jaunâtres ou incolores, et sur les autres éléments de forme anormale, en sériant toujours les observations, qui arrivent très souvent à se confirmer l'une l'autre Lorsqu'on a épuisé ces séries d'observations sur les divers éléments qui constituent la poudre suspecte, on examine encore à deux ou trois reprises différentes les prises d'échantillon faites au hasard dans toute la masse pulvérulente, afin de s'assurer qu'aucun de ses éléments constituants n'a échappé à l'œil de l'observateur ; après avoir ainsi opéré, on peut être définitivement fixé sur la pureté ou la falsification de la substance soumise à l'examen.

Les épices, qui sont fournies par les divers organes de plantes appartenant à des familles différentes, ne peuvent présenter les mêmes particularités anatomiques ; si le même mode d'essai leur est applicable, les éléments sur lesquels repose leur détermination sont d'une nature toute différente. On trouvera ci-après, pour chacune d'entre elles, les caractères qui doivent spécialement attirer l'attention de l'expert et qui doivent être particulièrement invoqués pour baser ses conclusions.

Le poids des cendres laissées par les épices pures offrant une certaine constance et pouvant changer considérablement avec la nature des substances qu'on y aurait frauduleusement introduites, il est avantageux, dans certains cas, de contrôler par l'incinération le résultat des observations fournies par le microscope.

Anis étoilé. — Les falsifications principales de cette épice consistent dans la substitution de la badiane du Japon à la badiane de Chine, et dans la vente de badiane en partie privée de son huile essentielle.

Dans le premier cas, la fraude peut être révélée par la présence, dans la masse, de fruits très petits, déformés, irréguliers, incomplets, à odeur de laurier ou de poivre cubèbe.

Les carpelles qui constituent chacun de ces deux fruits présentant dans leur structure la plus grande analogie, il est rigoureusement nécessaire, pour se prononcer sur la nature de ces deux substances, de faire une section transversale des pédoncules ou plutôt de la columelle ou colonne centrale autour de laquelle sont disposés les carpelles. Cette section, toute différente dans les deux fruits, est seule capable de fournir des caractères ayant une valeur absolue et indiscutable.

L'absence ou l'atténuation considérable de l'odeur dans la badiane de Chine peut faire supposer qu'elle a été soumise à une distillation préalable ou qu'elle a été épuisée par l'alcool. On effectue dans ce cas le dosage des essences et celui des cendres.

Anis vert. — Reconnaissable extérieurement à sa forme, à son odeur suave et à la présence des poils qui hérissent sa surface. A plusieurs reprises, on lui a substitué d'autres fruits d'ombellifères (ciguë et persil) ayant les mêmes formes et les mêmes dimensions ou des fruits d'anis contenant jusqu'à 25 et 30 p. 100 de poussières diverses.

Anatomiquement, le fruit d'anis est caractérisé par la profusion et l'étroitesse de ses canaux sécréteurs, qui sont presque contigus, ainsi que par la présence et la forme des poils qui sont localisés sur son épicarpe. Ces caractères ont une valeur absolue pour la détermination des poudres d'anis.

Les fruits de ciguë et de persil sont dépourvus de poils. Le premier ne contient pas de canaux sécréteurs ; le second en présente six, qui sont, comme dans la plupart des fruits d'ombellifères, disposés symétriquement dans chacun des méricarpes.

On complète cet examen par le dosage des essences et celui des cendres.

Cannelles. — Il existe dans le commerce de nombreuses variétés de cannelles : les deux principales sont la cannelle de Ceylan et la cannelle de Chine.

La cannelle de Ceylan est nettement caractérisée par sa ténuité, sa teinte homogène, son odeur spéciale, sa cassure esquilleuse et la présence sur sa face extérieure de longues stries longitudinales, grises ou blanches, formées par les faisceaux fibro-libériens primaires. Anato-

miquement, elle est caractérisée par l'épaisseur et la constitution sensiblement uniformes de son anneau scléreux, qui est continu. L'amidon qui s'y trouve en très faible quantité est en grains très petits.

La cannelle de Chine, qui lui est de beaucoup inférieure en qualité, est beaucoup plus épaisse. Imparfaitement mondée, elle conserve toujours, sur sa surface externe, qui est brune, des débris de suber qu'on n'observe pas dans l'espèce de Ceylan ; on ne distingue pas de stries longitudinales sur la surface externe. La cassure est nette au lieu d'être esquilleuse.

Anatomiquement, la cannelle de Chine se distingue de la cannelle de Ceylan par la présence de plaques subéreuses, par la disposition de son anneau scléreux, qui, au lieu d'être continu, est interrompu, irrégulier, aussi bien dans son épaisseur que dans la constitution de ses éléments ; l'amidon, qui s'y trouve en très notable proportion, est en grains plus gros.

Les caractères à invoquer pour la différenciation de ces deux cannelles pulvérisées sont les suivants:

Dans la poudre de cannelle de Ceylan, on ne doit observer qu'une seule variété de cellules scléreuses, qui sont généralement munies de parois très épaisses, et une très faible quantité d'amidon très petit.

Dans la poudre de cannelle de Chine, les cellules scléreuses affectent des formes très diverses, notamment quant à l'épaisseur de leurs parois ; on constate la présence d'une très notable proportion d'amidon, même jusque dans les cellules scléreuses, et l'on trouve constamment des cellules subéreuses.

Les poudres de cannelle sont communément falsifiées avec des sciures diverses, de la poudre de curcuma et des débris de féculerie, diverses écorces et noyaux, des matières minérales.

Gingembre. — S'il s'agit de gingembre entier, il faut le râcler à sa surface, afin de s'assurer si le rhizôme n'a pas été manipulé pour boucher les perforations occasionnées par les vers.

Pour la poudre de gingembre, il faut s'attacher surtout à la forme et aux dimensions des grains d'amidon, qui sont striés, et à la présence de cellules oléorésineuses dans les tissus qui constituent le rhizôme.

La poudre est le plus souvent falsifiée avec des résidus industriels provenant des féculeries ou meuneries, de la farine de lin, des matières minérales.

On complète l'examen microscopique par le dosage des cendres.

Girofles. — Falsifiés le plus souvent par substitution de girofles épuisés ou de griffes de girofles.

Lorsque le girofle est sain et de bonne qualité, le tissu du tube calicinal doit être relativement tendre et doit, sous la pression de l'ongle, laisser suinter de fines gouttes d'essence. L'examen microscopique permet d'apprécier cette fraude à la présence, à l'absence ou à la proportion d'huile essentielle renfermée dans les glandes oleifères. En cas de doute, on dose les essences par distillation.

La présence de nombreux pédicelles fait suspecter l'addition de griffes de girofles, qui anatomiquement sont caractérisés par la présence de nombreux sclérites localisés dans la moelle et le parenchyme cortical.

La poudre de clous de girofles a été falsifiée par l'addition des matières les plus diverses : débris de céréales, tourteaux divers.

On doit retrouver dans la poudre de clous de girofle pure tous les éléments du calice, de la corolle et des organes reproducteurs.

On effectue aussi le dosage de l'humidité et celui des cendres.

Moutarde de table. — Après avoir délayé dans l'eau distillée 1 gr. environ de la moutarde considérée, on détermine la nature de ses éléments constituants.

Les caractères qu'on doit spécialement invoquer pour la détermination de la moutarde de table reposent sur la présence et la forme des éléments qui constituent le tégument séminal de la graine de moutarde noire.

Cette graine étant complètement dépourvue d'amidon, l'emploi du microscope permet de découvrir l'addition de toute substance amylacée introduite frauduleusement, ou de constater l'identité de celle qui serait mentionnée sur l'étiquette.

Noix muscades. — Elles sont falsifiées par substitution de produits inférieurs, fournis par la même famille, de muscades rongées par les vers, ou de muscades préparées de toutes pièces avec du bois ou des pâtes diverses habilement moulées.

L'apparence extérieure, la forme, les dimensions permettent de distinguer la muscade des Moluques de ses succédanés ; le grattage, et surtout une section transversale bien nette, permettent de reconnaître les muscades manipulées ou artificielles. L'amande de la graine de muscade a, en effet, une structure ruminée qui est tout à fait caractéristique.

Les principaux éléments de détermination de la noix muscade pulvérisée résident dans la comparaison des éléments colorés, qui sont très riches en glandes oléifères unicellulaires, et dans la comparaison des éléments incolores ou blanchâtres, qui sont composés de cellules renfermant de l'amidon en grains simples et composés, disséminés dans une masse graisseuse et accompagnés de gros cristalloïdes ; les éléments du périsperme primaire sont garnis de cristaux.

La poudre est le plus souvent additionnée de produits féculents, de tourteaux oléagineux, de poudre de curcuma, de farine de lin et de coques de muscades.

L'analyse des muscades peut être complétée par le dosage des huiles essentielles, des matières grasses et des cendres.

Piment des jardins. — Les piments qui arrivent dans le commerce sont très variables dans leur origine et leurs dimensions. Cette diversité n'entraîne pas de différences profondes dans leur structure anatomique. Toujours reconnaissables à leur forme lorsqu'ils sont entiers, ils doivent présenter, lorsqu'ils sont réduits en poudre, des éléments qui sont tout à fait caractéristiques et qui sont : la présence de poils tecteurs et de poils glanduleux sur les épidermes du calice, la surface élégante et sinueuse des cellules de l'endocarpe, la forme irrégulière, les dimensions considérables et les sinuosités profondes des cellules scléreuses du tégument séminal. C'est sur la présence de ces éléments essentiels que doit reposer la détermination du piment pulvérisé. Il faut noter, en outre, que le piment ne contient pas d'amidon normal et que le piment de Cayenne se distingue spécialement du piment des jardins par la structure de son épicarpe.

On effectue aussi le dosage des cendres.

Les principales substances employées pour falsifier le piment sont : les débris de céréales, les tourteaux oléagineux, les noyaux pulvérisés, très souvent du bois de santal rouge et du curcuma.

Poivres. — On distingue dans le commerce deux sortes de poivres : le poivre noir et le poivre blanc.

Sous ces deux états, le poivre est falsifié par addition ou substitution de graines ou de fruits divers. Au poivre blanc on a substitué les fruits de garou, les graines de vesce blanche ou vesce d'Auvergne et même du poivre fabriqué de toutes pièces. Au poivre noir on substitue des fruits de genévrier profondément chagrinés et récoltés avant leur maturité, des graines de légumineuses appartenant aux genres *Vicia* et *Lathyrus*, auxquelles on communique, par une série de manipulations, l'aspect ridé, la couleur noire et l'âcreté du poivre.

Ces produits, reconnaissables lorsqu'on les examine isolément, pouvant passer inaperçus lorsqu'ils sont mélangés au poivre, même en notable proportion, l'examen minutieux du poivre entier s'impose aux inspecteurs et aux experts.

Le poivre blanc entier se distingue de ses succédanés par l'existence, sur sa surface extérieure, de nombreuses stries longitudinales, qui s'étendent de l'un à l'autre de ses pôles et qui représentent les faisceaux fibro-vasculaires disséminés dans le mésocarpe.

Le poivre noir se distingue nettement des graines de légumineuses par la forme et la disposition de son hile.

L'immersion dans l'eau tiède désagrège les poivres blancs factices et rend aux poivres noirs artificiels leur forme primitive et leur aspect lisse.

Le poivre noir et le poivre blanc, coupés transversalement, se distinguent de suite à l'œil nu de leurs divers succédanés par la nature de leur amande ou du périsperme farineux, qui présente deux zones concentriques d'une teinte toute différente, tandis que, dans les autres graines, l'amande offre une teinte homogène. L'examen microscopique des teguments et de l'amande permet de déterminer la nature de ces succédanés.

L'examen et la détermination du poivre pulvérisé sont plus délicats à effectuer, à cause de la diversité des éléments qui le constituent et des variations que ces éléments présentent dans leur structure, selon la partie du fruit qui les a fournis.

Les caractères qui doivent être invoqués pour la détermination du poivre pulvérisé sont : la présence, la forme, la nature, le groupement, la coloration des cellules scléreuses localisées dans le péricarpe et le tégument séminal ; l'existence de glandes oléifères unicellulaires dans les diverses zones du péricarpe ; la forme toute spéciale des cellules du périsperme farineux, qui contiennent de l'amidon disposé en grains simples, très petits, et en grains composés, étroitement serrés les uns contre les autres.

Il est nécessaire d'être bien fixé sur la nature et la diversité des caractères des éléments scléreux qui existent normalement dans le poivre, car la plupart des substances qu'on introduit frauduleusement dans le poivre renferment une proportion plus ou moins notable de cellules pierreuses analogues. Il n'est pas moins nécessaire d'être fixé sur les différences que le tégument coloré de la graine peut affecter,

car il varie notablement selon qu'on l'observe à la périphérie, à la base ou au sommet de la graine. Il faut noter aussi que toutes les cellules du périsperme ne renferment pas de l'amidon et que celles de la périphérie contiennent seulement de l'aleurone.

Les falsifications du poivre en poudre sont aussi nombreuses que variées : on le mélange avec des matières féculentes, divers noyaux pulvérisés, des tourteaux de graines oléagineuses, dont on relève la saveur fade au moyen de produits âcres ou aromatiques, tels que le galanga, le piment, la sarriette, le fruit de *schinus molle*. Le grignon d'olives, malgré les moyens précis qui ont été donnés pour sa détermination, paraît toujours avoir la préférence des fraudeurs en raison de la modicité de son prix et de la ressemblance qu'il présente avec le poivre pulvérisé. La plupart de ces falsifications ne peuvent être révélées que par l'emploi du microscope.

L'examen microscopique du poivre doit être complété, dans certains cas, par une analyse chimique, consistant dans le dosage de l'humidité, de la cellulose, des cendres et de l'extrait alcoolique.

On détermine l'humidité en desséchant 5 gr. de poivre en poudre dans une petite capsule de porcelaine à fond plat, dans l'étuve à 110° pendant deux heures ; la pesée, après refroidissement dans un exsiccateur, doit être faite rapidement, car la poudre desséchée fixe facilement l'humidité de l'air.

On détermine le poids des cendres en incinérant le résidu de la dessiccation provenant du dosage de l'humidité ; ces cendres sont souvent colorées en vert par la présence du manganèse.

La détermination de l'extrait alcoolique se fait en épuisant par l'alcool à 90°, pendant deux heures, dans un appareil à épuisement, 5 gr. de poivre en poudre mélangé avec une ou deux fois son volume de sable lavé ; la solution alcoolique est ensuite évaporée à la température ordinaire dans des vases à extrait tarés en verre, d'une hauteur assez grande pour que le liquide, pendant l'évaporation, ne grimpe pas jusqu'à la partie supérieure, puis le résidu est desséché pendant deux heures dans l'étuve à 100°; on laisse refroidir dans l'exsiccateur, puis on pèse

On dose la cellulose en faisant bouillir dans un petit ballon de verre 1 gr. de poivre pulvérisé avec 100 cc. environ d'acide sulfurique dilué au 1/100 ; on rétablit de temps en temps le niveau primitif, en remplaçant l'eau volatilisée, ou mieux on fait communiquer le ballon avec un réfrigérant ascendant ; les cellules scléreuses et les parties ligneuses inattaquées sont séparées, par filtration, sur un filtre pesé ; on lave ce résidu jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum ; on dessèche à 100° pendant une heure ou deux, et l'on pèse rapidement à l'abri de l'air.

On peut apprécier assez rapidement la présence et la quantité de noyau d'olives contenu dans un poivre au moyen de la diméthylparaphénylène-diamine (ce réactif existe à l'état pur dans le commerce) ; on en prend un peu au bout d'un tube de verre ; on le délaye dans une capsule de porcelaine avec un peu d'eau distillée, dans laquelle on verse une pincée de poivre suspect ; on porte à l'ébullition ; on décante le liquide surnageant le dépôt, et on lave à plusieurs reprises celui-ci avec l'eau distillée. Si le poivre est pur, il conserve sa teinte normale ; s'il a été additionné de grignons d'olives pulvérisés, ceux-ci

apparaissent au fond de la capsule sous forme d'une poudre rouge laquée.

Safran. — Le safran entier et le safran pulvérisé sont l'objet de fraudes les plus diverses, consistant dans l'addition de substances végétales ou de substances minérales.

Parmi les substances végétales les plus communément employées, on peut citer : les fleurs de souci, de carthame, de pivoine, d'œillet, le safran du Cap, la poudre de curcuma, le bois de campêche.

Parmi les substances minérales, ce sont : le borax, le chlorure de sodium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de baryte ; on a aussi utilisé, dans le même but, le miel et le glucose.

Si le safran présente un caractère suspect, il faut apprécier sa densité en se basant sur cette indication que 50 filaments complets pèsent très sensiblement 337 milligr.

Examiner au microscope, après infusion dans l'eau, les éléments douteux, en se basant sur la forme, la structure et l'apparence de leur épiderme, la présence ou l'absence, à leur surface, de poils tecteurs et de poils glanduleux, et, à leur intérieur, de canaux secréteurs ; la forme spéciale et les dimensions des grains de pollen qui accompagnent généralement les fleurs ou leurs débris.

Pour procéder à cet examen, il suffit d'écraser entre deux lames de verre les éléments douteux, qu'on a préalablement fait bouillir dans l'eau alcalinisée.

Pour l'examen du safran pulvérisé, utiliser la coloration bleu foncé que prennent ses éléments au contact de l'acide sulfurique concentré.

L'essai microscopique du safran doit être complété par une analyse chimique consistant dans le dosage de l'eau, des cendres et de la cellulose.

Très fréquemment, le safran est falsifié par substitution de safran épuisé plus ou moins complètement et recoloré artificiellement.

Vanilles. — L'attention de l'expert doit se fixer surtout sur la nature du givre qui recouvre la vanille suspecte Le givre naturel se présente en fines aiguilles, disposées perpendiculairement à la surface du fruit, tandis que le givre artificiel, généralement constitué par l'acide benzoïque, est toujours formé de cristaux, de forme toute différente, appliqués parallèlement à la surface extérieure de la vanille.

La présence d'un givre artificiel sur une vanille suffit pour la rendre suspecte et doit porter l'expert à s'assurer si elle n'a pas été préalablement épuisée de son principe aromatique par un séjour plus ou moins prolongé dans l'alcool.

Les poudres de vanille de commerce ne sont que des mélanges de sucre avec des proportions plus ou moins faibles de vanille, allongée de produits divers. L'examen microscopique de la poudre, qu'on aura fait bouillir dans l'eau alcalinisée, permet d'apprécier la nature du mélange. Les particularités qui doivent servir pour établir la présence de la vanille et la distinguer des autres substances sont : les cellules ponctuées de l'épicarpe, contenant un pigment particulier et des cristaux prismatiques ; l'existence de longs cristaux aiguillés ou raphides réunis en faisceaux tout à fait caractéristiques dans quelques cellules du mésocarpe ; la présence de tubes cristalligènes dans le voisinage des faisceaux fibro-vasculaires.

La plupart des produits vendus sous le nom d'essence de vanille ne sont que des solutions plus ou moins concentrées de coumarine ou de vanilline artificielle.

La coloration artificielle de ces produits et leur odeur toute différente, du moins en ce qui concerne la coumarine, suffisent pour indiquer la fraude.

Arrêté nommant des chimistes experts délégués pour le prélèvement et l'analyse des engrais. — Par arrêté du ministre de l'agriculture du 13 août 1907, rendu en exécution de l'art. 10 du décret du 10 mai 1889 portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 4 février 1888 concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais, MM. Alla, directeur de la station agronomique de Châteauroux (Indre) ; Andouard, directeur de la station agronomique de Nantes (Loire-Inférieure) ; Baud, docteur ès sciences, 19, rue Sainte, à Marseille ; Colomb-Pradel, directeur de la station agronomique de Nancy (Meurthe-et-Moselle) ; Coudon, chef adjoint des travaux chimiques au laboratoire de chimie de l'Institut national agronomique, à Paris ; Crochetelle, directeur de la station agronomique du Lézardeau (Finistère) ; Dubernard, directeur de la station agronomique de Lille (Nord) ; Dugast, directeur de la station agronomique d'Alger ; Fallot, chimiste en chef du laboratoire agricole de Blois (Loir-et-Cher) ; Fayolle, préparateur de chimie analytique à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris ; Garola, directeur de la station agronomique de Chartres (Eure-et-Loir) ; Gassend, directeur du laboratoire agricole de Marseille (Bouches-du-Rhône) ; Gastine, chimiste, rue Croix de Régnier, à Marseille (Bouches-du-Rhône) ; Gayon, directeur de la station agronomique de Bordeaux (Gironde) ; Girard (Charles Antoine), professeur d'analyse et de démonstration chimiques, chef des travaux chimiques à l'Institut national agronomique à Paris ; Grandeau, directeur de la station agronomique de l'Est, professeur au Conservatoire des arts et métiers à Paris ; Guillin, directeur du laboratoire de la Société des agriculteurs de France, à Paris ; Houzeau, directeur de la station agronomique de Rouen (Seine-Inférieure) ; Lagatu, professeur de chimie à l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier (Hérault) ; Lindet, professeur à l'Institut national agronomique, à Paris ; Louise, professeur de chimie à la Faculté des sciences, directeur de la station agronomique de Caen (Calvados) ; Maret, chimiste, rue Visconti, n° 18, à Paris ; Morio, ancien professeur de chimie aux Ecoles navales de médecine, à Vannes (Morbihan) ; Muntz, membre de l'Institut, professeur directeur des laboratoires de chimie à l'Institut national agronomique, à Paris ; Padé, chimiste, 17, rue du Bouloi, à Paris ; Paturel, directeur de la station agronomique de Cluny (Saône-et-Loire) ; Quénot, ingénieur agronome, chimiste expert à Chaumont (Haute-Marne) ; Robin, directeur du laboratoire agricole de Tours (Indre-et-Loire) ; Rocques, chimiste, place Armand-Carrel, n° 2, à Paris ; Roger, directeur de la station agronomique d'Amiens (Somme) ; Rousseaux, directeur de la station agronomique d'Auxerre ; Saillard, professeur de sucrerie à l'Ecole nationale des industries agricoles de Douai (Nord) ; Sidersky, ingénieur chimiste, à Paris ; Sully-Thomas, directeur du laboratoire municipal de

Nîmes ; Vignon (Léo), professeur à la Faculté des sciences de Lyon, directeur de la station agronomique de Lyon (Rhône) ; Vivier, directeur de la station agronomique de Melun (Seine-et-Marne), et Vuaflart, directeur de la station agronomique d'Arras, ont été délégués comme chimistes experts pour le prélèvement et l'analyse des échantillons d'engrais.

En vertu de l'article 2 du même arrêté, les professeurs départementaux et les professeurs spéciaux d'agriculture sont adjoints aux chimistes experts, mais seulement pour le prélèvement des échantillons.

Commune de Gentilly. — Par une délibération en date du 12 juillet 1907, le conseil municipal de Gentilly (Seine) a décidé qu'à dater de ce jour et pendant une période de trois années, les industriels qui viendraient s'installer sur le territoire de cette commune seraient exonérés de tous droits d'octroi sur les matières premières employées dans leur industrie.

Distinction honorifique. — M. Campan, de Bayonne, membre du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, a été nommé *Officier d'Académie.* Nous lui adressons nos sincères félicitations.

ERRATUM

Dans la partie de l'article intitulé : *Dosage du cyanure de potassium dans les cyanures industriels*, qui se trouve page 324 (numéro d'août 1907), à la fin de la deuxième formule, au lieu de : Fe(OH), lire : $Fe(OH)^3$.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5°.

ON DÉSIRE ACHETER de grandes quantités de **CRÉOSOTE** pour l'imprégnation du bois. Les maisons susceptibles de fournir sont priées d'adresser leurs offres au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales T. H.

CHIMISTE demande emploi dans industrie ou dans laboratoire d'analyses. Bonnes références. S'adresser au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales F. M.

CHIMISTE 29 ans, diplômé, 6 ans de pratique dans laboratoire et industrie, cherche position d'avenir ; s'intéresserait éventuellement dans une bonne affaire. Excellentes références. S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales A. B. 243.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Etude sur les nouvelles méthodes d'analyse du beurre, et les règlements d'expertise,

Par M. FERDINAND JEAN.

La falsification des beurres par addition de matières grasses diverses est, depuis quelques années, pratiquée d'une façon réellement scientifique et si habile que les experts chimistes sont, dans un grand nombre de cas, dans l'impossibilité de tirer des conclusions fermes des résultats fournis par les méthodes officielles ou autres et doivent marquer leur impuissance en déclarant marchands ou anormaux des beurres plus que suspects de falsification.

Le beurre de coco alimentaire, employé seul ou en mélange avec d'autres graisses convenablement choisies, a singulièrement facilité le jeu des falsificateurs et rendu les expertises de beurres si aléatoires que le parlement a été saisi d'un projet de dénaturation de la margarine et de ses succédanés, afin de parer à l'impuissance de la science analytique.

Si la fraude par addition de coco ou de margarine est relativement assez facile à déceler, parce que, pour qu'elle soit rémunératrice, il faut que la proportion de graisse étrangère ajoutée soit assez considérable, il n'en est plus de même lorsque le fraudeur a eu recours à des mélanges de plusieurs corps gras végétaux et animaux convenablement choisis et dosés pour qu'ils fournissent des indices chimiques et physiques se rapprochant de ceux du beurre et que chaque graisse, considérée individuellement, ne se trouve plus dans le beurre qu'en proportion inférieure à la limite de sensibilité des méthodes d'analyse ; on comprend que, dans ces conditions, l'analyse puisse se trouver en défaut.

Les falsificateurs des beurres ont imité les falsificateurs des huiles d'olive, qui emploient de 8 à 10 p. 100 d'un mélange à parties égales d'huiles de coton, d'arachide, d'œillette et de sésame, de sorte que chaque sorte d'huile ne figure dans l'huile fraudée qu'à la dose de 2 p. 100, c'est-à-dire à la limite de sensibilité des réactifs spéciaux.

Pour la fraude des beurres, on vend des mélanges préparés *ad hoc*, et le fraudeur, renseigné sur la teneur en acides volatils des beurres sur lesquels il doit opérer, sait à l'avance la quantité

Nîmes ; Vignon (Léo), professeur à la Faculté des scienc ...er à ...eichert
directeur de la station agronomique de Lyon (Rhône) ; ...'ils sup-
teur de la station agronomique de Melun (Seine-et-Mar... s.
directeur de la station agronomique d'Arras, ont ét... ...é plusieurs
chimistes experts pour le prélèvement et l'analy... nous a paru
d'engrais. ...es appliquer à

En vertu de l'article 2 du même arrêté, les p... 10 p. 100 d'un
taux et les professeurs spéciaux d'agricult... n de savoir si les
mistes experts, mais seulement pour le pré... ...ment armés contre

Commune de Gentilly. — P...
12 juillet 1907, le conseil municipal d...
dater de ce jour et pendant une péri... ...cours pour additionner les
qui viendraient s'installer sur le te... ...péré est un de ceux signalés
exonérés de tous droits d'octroi ... ...nt des plus employés pour la
dans leur industrie. — ...stitué par :

Distinction honor'...
membre du Syndicat d...
nommé *Officier d'Acad*...
tations.

	...limentaire . . .	34 parties
	...ie	80 —
	...ard	31 —
	...gétale.	5 —

Dans la partie ... *sium dans les* ... d'août 1907), ... lire : Fe(OH...

D...

Nous ... dicat ... offr... be... I...

...expérimentant sur des beurres additionnés seulement de ...huile de ce mélange, nous nous sommes placé, intentionnellement, dans des conditions très difficiles pour l'analyste et très peu favorables aux méthodes qu'il s'agissait d'expérimenter, ces méthodes ayant surtout été créées en vue de la recherche du coco seul ou en mélange avec la margarine.

Nous nous bornerons à rappeler et à résumer les méthodes que nous avons employées pour cette étude, sans insister sur les détails techniques, que les intéressés pourront trouver dans les notes originales de leurs auteurs.

Méthode des indices argentiques.

La méthode des indices argentiques, préconisée par MM. Vysman et Reijst pour la recherche du coco dans les beurres, repose sur cette observation que, dans les beurres purs, les acides volatils solubles précipitables par l'azotate d'argent, en solution neutre, provenant de la saponification de 5 gr. de beurre, sont entraînés dans les premiers 110 cc. de distillatum recueillis conformément à la méthode Reichert-Meissl, tandis qu'avec les beurres additionnés de coco, cette graisse étant riche en acides caproïque et caprylique, ces acides ne sont entraînés que partiellement dans les 110 cc. de distillatum. Si donc, après avoir déterminé l'indice Reichert et l'indice argentique du 1er distillatum, on

seconde détermination du même indice sur une nou-
d'essai de 5 gr. de beurre, qu'on recueille 300 cc.
et qu'on en détermine l'indice argentique, ce
a toujours égal ou inférieur au 1er indice argen-
urres purs (1), tandis qu'avec les beurres
ndice sera toujours supérieur au pre-

le réside en ce qu'elle ne fait interve-
l'indice argentique, sans qu'il y ait
de composition des beurres purs
ux. Les résultats cités par les auteurs
concluants en ce qui concerne les beurres
0 p. 100 de beurre de coco ; mais ils peuvent
orsqu'il s'agit de beurres fraudés par un mélange
grasses, par exemple, avec 10 p. 100 du mélange H,
e prouvent les deux expériences suivantes :

. Beurre pur d'Isigny, additionné de 10 p. 100 du mélange H.

1er indice argentique	. . .	6,18
2e —	. . .	5,80

B. Même beurre pur d'Isigny, additionné de 10 p. 100 d'un mélange K, constitué par coco, karité, oléo, neutral lard, à parties égales.

1er indice argentique	. . .	6,16
2e —	. . .	5,52

La méthode des indices argentiques, appliquée à ces mélanges à 10 p. 100 de graisses étrangères représentant 3,4 p. 100 de coco, n'a donc pas décelé la présence du beurre de coco.

Nous nous croyons donc autorisé à conclure que, si la méthode des indices argentiques peut confirmer la présence du coco, un résultat négatif n'est pas de nature à infirmer les résultats fournis par d'autres méthodes, lorsqu'il s'agit d'un beurre falsifié par addition d'un mélange de diverses matières grasses, comme le mélange H, et qu'il y a dans le beurre moins de 5 p. 100 de coco.

Méthode Muntz et Coudon (3).

La méthode de MM. Muntz et Coudon, imaginée pour la recherche du beurre de coco, consiste à déterminer dans des conditions

(1) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 121.

(2) Au Congrès de laiterie (mars 1907). M. Wysman a dit avoir rencontré, depuis la publication de son travail sur les indices argentiques, quelques beurres purs faisant exception à cette règle.

(3) *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 281 et 342 ; *1905*, p. 96.

spéciales de distillation la teneur du beurre en acides volatils solubles dans l'eau et en acides volatils insolubles, acides exprimés en acide butyrique pour 100 du beurre, et à calculer le rapport :

$$\frac{\text{Acides volatils insolubles}}{\text{Acides volatils solubles}} \times 100$$

D'après l'analyse de 107 échantillons de beurres purs authentiques, effectuée par les auteurs, les beurres purs donnent :

	Acides solubles	Acides insolubles		Rapport
	—	—		—
Minimum. . .	4,79	0,50	Minimum. . .	9,1
Maximum. .	6,01	0,87	Maximum. . .	15,6
Moyenne . . .	5,4	0,652	Moyenne . . .	12,04

Le beurre de coco essayé par cette méthode donne un rapport de 250 à 280.

Une addition de beurre de coco au beurre de vache aura donc pour effet d'augmenter la teneur en acides insolubles, de diminuer les acides solubles et par suite d'élever le rapport

$$\frac{\text{Acides volatils insolubles}}{\text{Acides volatils solubles}} \text{ au delà de } 15{,}6.$$

Nous avons appliqué la méthode de MM. Muntz et Coudon à l'examen des mêmes beurres mélangés que ceux utilisés pour l'essai par l'indice argentique rapporté plus haut, et nous avons obtenu :

A. Beurre pur Isigny + 10 p 100 du mélange H.
Acides volatils solubles . . . 4,72
Acides volatils insolubles . . 2,29
Rapport : 48.

B. Même beurre pur + 10 p. 100 du mélange K.
Acides volatils solubles . . . 4,69
Acides volatils insolubles . . 1,45
Rapport : 30.

On voit que la méthode Muntz et Coudon a, dans ce cas, indiqué nettement la falsification, alors que les indices argentiques étaient en défaut.

Nous ne pensons pas, toutefois, que ces essais prouvent que la méthode de MM. Muntz et Coudon permette de déceler en toute assurance moins de 5 p. 100 de beurre de coco et que la falsification par le coco seule, indiquée par un rapport plus grand que 15,9, puisse être mise en évidence par cette méthode. Nous avons reconnu, en effet, que le saindoux pur et le beurre de karité, essayés par la méthode Muntz et Coudon, donnent des rapports

très élevés. Cela explique que cette méthode ait décelé la falsification dans le mélange de AH et AK, le neutral lard, le coco et le karité s'étant additionnés pour augmenter le chiffre d'acides insolubles et augmenter le rapport. Un beurre additionné de neutral lard seul ou de karité pourra donc être considéré, à la lumière du procédé Muntz et Coudon, comme beurre cocoté.

En appliquant la méthode de MM. Muntz et Coudon au saindoux pur, nous avons été amené à reconnaître que, bien qu'en opérant dans des conditions aussi identiques que possible, les résultats variaient notablement d'un essai à l'autre et que le rapport restait toujours très supérieur à celui du coco. D'autre part, le Ministère de l'Agriculture aurait fait analyser des échantillons de beurres cocotés à différentes doses, et les résultats auraient démontré que la méthode ne donne pas des résultats concordants et qu'elle ne peut fournir des résultats quantitatifs. Nous rapportons ci-dessous les expériences que nous avons faites sur le saindoux pur.

Saindoux préparé au laboratoire, parties égales panne et toilette :

Oléoréfractomètre	—	12,5 (normal)
Acides volatils solubles	—	0,0704
Acides volatils insolubles	—	0,677
Rapport : 962.		

Le même saindoux, essayé après trois mois de conservation à l'abri de la lumière, a donné les résultats suivants :

Oléoréfractomètre — 8°

	Premier essai	Deuxième essai
	—	—
Acides volatils solubles . .	0,440	0,431
Acides volatils insolubles . .	0,1496	0,396
	Rapport : 34.	Rapport : 91,8.

Saindoux du commerce (expertisé) :

Oléoréfractomètre — 10
Indice de coco — 64

	Premier essai	Deuxième essai
	—	—
Acides volatils solubles . .	0,246	0,088
Acides volatils insolubles . .	1,214	8,607
	Rapport : 493.	Rapport : 689.

Le beurre de karité nous a donné, par la méthode Muntz et Coudon :

Acides volatils solubles . . .	4,665
Acides volatils insolubles . .	0,94
Rapport : 20.	

Indice Mougnaud.

L'indice Mougnaud représente, pour 5 gr. de beurre, les acides volatils insolubles dans l'eau, exprimés en cc. d'alcali décime.

On détermine cet indice après avoir fait le Reichert sur 5 gr. de beurre, en dissolvant dans l'alcool les acides restés dans le condensateur, qu'on titre avec l'alcali $\frac{N}{10}$.

D'après M. Mougnaud, avec les beurres purs, l'indice peut varier de 1,5 à 2,5 ; avec les beurres cocotés, l'indice est beaucoup plus élevé.

La détermination de cet indice, faite sur des beurres purs additionnés de mélange H, a indiqué nettement la falsification dans le même sens que la méthode Muntz et Coudon.

La détermination de cet indice, ne nécessitant ni opération, ni appareils spéciaux, devrait pouvoir remplacer avantageusement la méthode Muntz et Coudon, car elle permet d'obtenir les mêmes renseignements d'une manière plus simple et plus rapide. On peut, en outre, d'après M. Halphen, en tirer le rapport : $\frac{\text{indice Mougnaud}}{\text{Reichert}} \times 100$, qui représente un certain intérêt, puisque, pour les beurres purs, ce rapport ne doit pas être supérieur à 7.

(*A suivre*).

Etude de quelques nouveaux uréomètres,

Par M. Albert Garcia, de Lima (Pérou) (1).

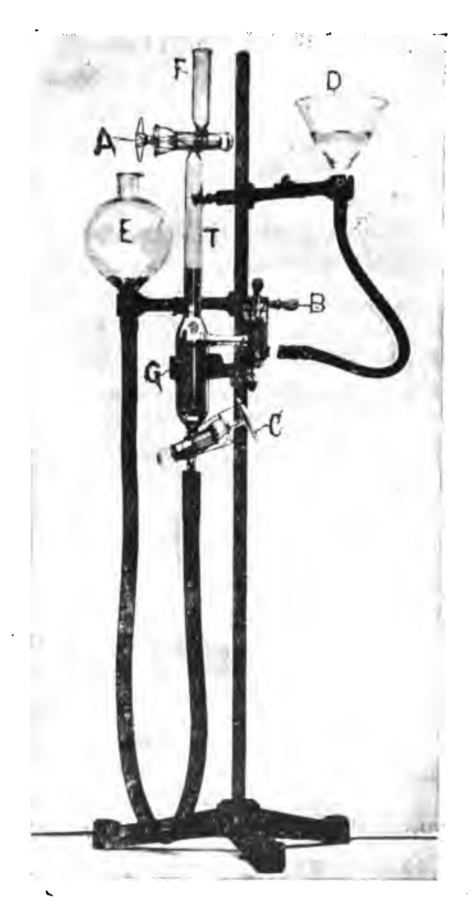
Sous ce titre, M. Pozzi-Escot a publié, dans le numéro d'avril 1907 des *Annales de chimie analytique*, p. 135, un article dans lequel il décrit et critique un uréomètre que j'ai imaginé et dont j'ai moi-même donné la description dans les mémoires de l'Institut d'hygiène de Lima correspondant à l'année 1905 ; je désire présenter quelques observations en réponse à la note de M. Pozzi-Escot.

Tout d'abord, je ferai remarquer que M. Pozzi-Escot, en décrivant mon uréomètre, en admet implicitement l'originalité ; aussi les réflexions qui vont suivre n'ont-elles nullement pour

(1) N. B. Nous donnons volontiers l'hospitalité de notre Recueil à la note que nous adresse M. Garcia, mais nous sommes bien résolus à ne pas laisser s'éterniser dans nos colonnes une polémique portant sur un sujet qui ne présente qu'un intérêt secondaire pour nos lecteurs.

but de revendiquer la paternité de l'appareil, puisque cette paternité n'est pas contestée. Je veux seulement examiner la valeur des critiques de M. Pozzi-Escot.

Dans son article, M. Pozzi-Escot dit : « Le principe qui a « guidé l'auteur et auquel il paraît attacher une grande importance, consiste à « faire réagir l'hypobromite de soude « sur l'urée dans le « vide, pour aider la « réaction ; cette condition ne nous paraît pas utile, car « les meilleurs uréomètres sont des appareils à *surpression*, tels que celui « de M. A. Job, qui « donne des résultats « parfaits ». Je répondrai que, si mon azotomètre eût été à surpression et pareil à celui de M. Job, je ne l'aurais pas fait connaître comme nouveau.



M. Pozzi-Escot propose d'apporter à mon azotomètre une modification consistant à supprimer le robinet latéral B et à le remplacer par un robinet à trois voies C.

Je considère cette modification comme n'étant pas heureuse ; en effet, les liquides qui se trouvent dans l'appareil, après que l'azote résultant de la décomposition de l'urée par l'hypobromite de soude s'est dégagé, ont une densité assez considérable, et il m'a semblé qu'il y avait intérêt à ce que l'eau s'écoulant dans la burette par l'entonnoir D ne se mêlât pas avec ce gaz et conservât la même densité dans l'entonnoir et dans la burette. Tel est

le motif pour lequel j'ai placé le robinet B à la place qu'il occupe et donné un volume considérable à la partie de la burette qui se trouve au-dessous du robinet et dans laquelle s'accumulent les liquides employés pour la réaction.

M. Pozzi-Escot propose encore d'apporter à mon azotomètre une autre modification, consistant à remplacer l'entonnoir D par un tube à niveau dont la forme cylindrique permet d'apprécier plus facilement l'égalité de niveau ; dès lors que la forme de la burette est changée, on peut admettre la modification recommandée par M. Pozzi-Escot, mais, en raison du volume de mon azotomètre, je ne pouvais songer à adopter un tube à niveau dont la capacité eût été insuffisante.

Quant à l'uréomètre qu'a construit M. Pozzi-Escot, il diffère de mon azotomètre par la suppression de la cuve à eau, qu'il remplace par une ampoule destinée à renfermer du mercure ; or cette cuve à eau fait précisément le mérite d'innombrables appareils employés dans tous les laboratoires, depuis la classique burette à gaz de Hempel, jusqu'à l'azotomètre de Schiff, pour ne citer que ceux-là, et ils sont très appréciés, bien qu'on puisse leur reprocher la difficulté d'obtenir l'équilibre de température.

Il suffit de comparer les deux appareils pour voir que l'uréomètre Pozzi-Escot n'est qu'une légère modification de mon azotomètre, modification peu heureuse, puisqu'elle en supprime les avantages.

En effet, au lieu de faire le vide dans toute la burette, isolant ainsi le mercure, qui sans cela serait très rapidement souillé par les réactifs, il attache et détache un tube de caoutchouc, manipulation très incommode.

D'ailleurs, j'ai pu faire fonctionner mon azotomètre, sans me servir du robinet B, en suivant les indications de M. Pozzi-Escot, ce qui est encore une preuve du peu d'originalité de son appareil.

Enfin, M. Pozzi-Escot commet une erreur grave dans le fonctionnement de son appareil.

Lorsque l'équilibre de température est rétabli et que l'égalité de niveau est obtenue dans la cuve à eau, le gaz mesuré ne se trouve pas soumis à une pression égale à la pression atmosphérique, ainsi que j'ai pu le constater pratiquement. En effet, en raison de la petitesse de l'ouverture du robinet C, la diffusion dans l'eau de la cuve des liquides résultant de la réaction dans la burette, est très lente (24 heures environ) ; il en résulte une

inégalité de densité entre les deux liquides de la burette et de la cuve.

Donc, tant que la diffusion ne sera pas complète, les liquides résultant de la réaction étant beaucoup plus denses que l'eau, l'azote mesuré supportera (malgré l'égalité des niveaux) une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Nouvelle réaction caractéristique du nickel, applicable à la caractérisation instantanée du nickel en présence d'une quantité quelconque de cobalt,

Par M. Emm. Pozzi-Escot.

Il n'est pas de chimistes qui ne connaissent la difficulté qu'on éprouve à caractériser une faible proportion de nickel en présence d'une quantité importante de cobalt.

On a proposé, pour résoudre cette question, un grand nombre de procédés, qu'il suffit d'étudier de près pour se convaincre de leur imperfection, et généralement on est obligé de recourir à la méthode longue et peu exacte du nitrite de potassium ; c'est là, du reste, la méthode que Frésénius recommande. Je ferai remarquer, en outre, que les réactions connues des sels de nickel purs sont en réalité peu sensibles et qu'il est facile, avec un peu d'inattention, de laisser passer dans une analyse une faible trace de nickel.

J'ai été particulièrement frappé des difficultés qu'éprouvent les élèves, dans les laboratoires, à effectuer cette caractérisation. Aussi ai-je été conduit à faire quelques recherches sur ce sujet, et j'ai pu trouver une méthode qui me paraît répondre à tous les desiderata.

Cette méthode repose sur ce fait que le molybdate de nickel est insoluble dans une solution aqueuse faiblement acide et en présence d'un excès de molybdate alcalin ; au contraire, le molybdate de cobalt est excessivement soluble dans ces conditions. Je rappelle qu'on ne sait que très peu de chose sur le molybdate de nickel, dont la formation par double décomposition, entre un molybdate alcalin et un sel de nickel, n'est pas mentionnée dans le *Traité de chimie minérale* de Moissan, ni dans le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz.

Dans le cas d'une analyse générale, on applique l'observation précédente de la manière suivante : les sulfures de cobalt et de nickel sont dissous dans l'eau régale, et la solution obtenue est neutralisée presque exactement par l'ammoniaque ou la soude caustique, tout en ayant soin de lui conserver une très légère aci-

dité, et l'on ajoute un excès de solution aqueuse saturée de molybdate d'ammonium ; on chauffe doucement, en agitant, jusque vers 60-70°. En présence du cobalt, la solution prend une coloration rose très nette, mais ne précipite pas, et, s'il y a du nickel, il se forme un précipité blanc verdâtre et cristallin plus ou moins abondant ou simplement un louche, mais, dans tous les cas, s'il n'y a pas de nickel la solution reste absolument limpide pendant plusieurs heures. La formation d'un trouble ou d'un précipité est l'indice certain de la présence du nickel, en l'absence de métaux autres que le cobalt. La réaction est applicable au cas de sels de nickel purs ou en présence d'autres éléments et doit être considérée comme l'une des meilleures réactions de ce métal.

Si l'on veut poursuivre la caractérisation des éléments, on filtre, et, dans le filtratum, se trouve tout le cobalt ; sur le filtre reste le molybdate de nickel : on le lave avec une solution saturée de molybdate d'ammonium, et l'on y caractérise le nickel avec facilité après avoir éliminé le molybdène.

Cette méthode permet de caractériser avec une absolue certitude de très faibles quantités de nickel en présence d'un grand excès de cobalt ; c'est ainsi qu'un élève inexpérimenté peut caractériser en moins d'une minute 1 cgr. de nickel, en présence de 500 fois son poids de cobalt. Aucune des méthodes connues jusqu'ici ne permet d'arriver à ce résultat.

Je me propose de déterminer la formule du molybdate de nickel ainsi obtenu et d'étudier si ce procédé ne pourrait pas être appliqué au dosage du nickel.

Nouvelle réaction microchimique du nickel,

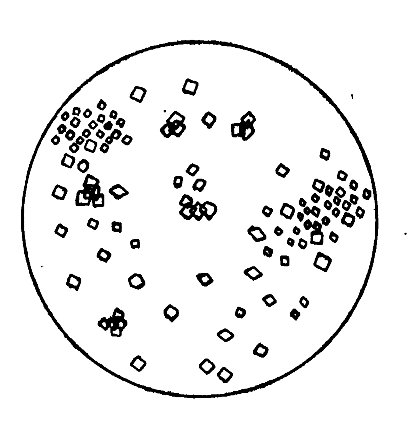
Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Les réactions qu'on possède pour la caractérisation microchimique du nickel sont tout à fait insuffisantes et, comme le fait très judicieusement observer M. Behrens, mettent fortement à l'épreuve la patience de l'observateur, car, en présence de très fortes quantités de cobalt, la caractérisation devient presque impossible.

La nouvelle réaction du nickel que j'ai indiquée ci-dessus (précipitation à l'état de molybdate de nickel en présence d'un excès de molybdate alcalin) fournit une réaction microchimique qui est d'une excessive sensibilité et qui conserve toute sa valeur en présence d'une quantité quelconque de cobalt.

Le molybdate de nickel qui se forme, même en présence d'une masse de cobalt mille fois supérieure à celle du nickel, est cristallin et se présente sous forme de petites lamelles carrées, extrêmement nettes, brillantes et réfringentes, dont les angles sont assez souvent modifiés.

Pour appliquer la réaction, on suit la même technique que pour la méthode qualitative générale; on concentre préalablement sur la lamelle porte-objet plusieurs gouttes de la solution supposée renfermer du nickel; on ajoute une petite goutte de solution saturée de molybdate d'ammonium; on chauffe vers 60°, et l'on examine. Si l'on n'obtient aucune cristallisation du premier coup, il faut reprendre par une goutte d'eau distillée et chauffer de nouveau; par refroidissement, on est certain d'obtenir quelques lamelles de molybdate de nickel s'il y a la moindre trace de ce métal en solution.



Molybdate de nickel.

La seule précaution à observer est d'opérer en solution presque neutre, et, si possible, en l'absence des métaux autres que le cobalt; quant à ce dernier métal, il n'exerce aucune influence sur la réaction, quelle que soit sa proportion dans la solution.

Sur le dosage du tannin par l'iode,

Par M. H. Cormimbœuf.

M. Ferdinand Jean a décrit dans la *Revue industrielle* (1900, p. 36), une méthode de dosage du tannin basée sur la propriété que possède l'iode d'être absorbé par le tannin. Il prépare une solution titrée contenant, par litre, 2gr.7 d'iode dissous à la faveur de 6gr. d'iodure de potassium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une quantité déterminée d'une solution étendue de tannin, et cela jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, portée sur un papier amidonné, laisse apercevoir une teinte bleue.

A première vue, cette méthode paraît d'une simplicité remarquable, mais il n'en est plus de même lorsqu'on veut la mettre en pratique, et j'ai constaté que les résultats qu'on obtient sont

extrêmement variables, suivant qu'on fait couler la solution d'iode plus ou moins rapidement ; de plus, la fin de la réaction est difficile et toujours incertaine à saisir.

J'avais d'abord apporté à cette méthode une modification consistant à ajouter un grand excès d'iode à la solution tannique à analyser, puis à titrer l'iode non absorbé avec une solution d'hyposulfite de soude équivalente à la solution d'iode employée, mais les résultats que j'obtins dans cette voie ne furent pas plus satisfaisants ; suivant le temps qu'on laisse l'iode en contact avec le tannin, l'absorption est très différente, de telle sorte que, même après deux jours de contact, la propriété absorbante du tannin vis-à-vis de l'iode était encore manifeste. N'étant pas parvenu à saisir l'instant précis où l'absorption était complète, j'abandonnai ces recherches infructueuses.

Celles-ci viennent de m'être remises en mémoire par la lecture d'une note de M. Boudet, parue dans le *Bulletin de la Société chimique* du 5 septembre 1906, n° 16-17, page 760 ; dans celle-ci, l'auteur emploie une solution titrée d'iode ainsi composée :

Iode pur et sec	4 gr.
Iodure de potassium	8 gr.
Eau distillée : q. s pour faire . . .	1.000 cc.

puis une solution d'hyposulfite soude équivalente à la précédente et constituée comme suit :

Hyposulfite de soude	7gr.810
Eau distillée : q. s. pour faire	1.000 cc.

D'après l'auteur, *1gr. d'iode doit se combiner à 1gr.137 de tannin pur et sec.*

La fin de la réaction est indiquée par l'empois d'amidon, et la durée de contact entre les deux corps a été fixée par l'auteur à *deux heures.*

Reprenant mes précédentes expériences, je préparai une solution de tannin titrée, employant pour cela une des meilleures marques commerciales, *dite tannin à l'éther extra*, desséchée à 100° jusqu'à cessation de perte, et je fis agir, sur une quantité déterminée de cette solution, pendant des temps variables, une quantité déterminée de solution d'iode, en me plaçant dans des conditions de concentration sensiblement les mêmes que celles indiquées par M. Boudet ; les résultats obtenus ont été les suivants :

Au bout d'une	heure,	1gr. de tannin	a absorbé		1gr.270	d'iode
—	de 2 heures,	1gr.	—	—	1gr.460	—
—	de 3 —	1gr.	—	—	1gr.778	—
—	de 4 —	1gr.	—	—	2gr.286	—

Au bout de 12 heures, une quantité déterminée de tannin avait absorbé près de 5 fois son poids d'iode; au bout de 9 à 10 jours, cette absorption était de 10 fois environ.

Ces chiffres confirmaient mes premiers essais et prouvaient que le dosage du tannin au moyen de l'iode ne peut conduire qu'à des résultats erronés, puisque l'absorption est proportionnelle au temps et que celle-ci ne parait subir aucun temps d'arrêt; de plus, si l'on compare le résultat obtenu au bout de deux heures avec le chiffre donné par M. Boudet, on constate une très grande différence.

En outre, il est fort probable que les tannins extraits de diverses matières premières doivent se conduire très différemment avec l'iode, tout au moins quant à la rapidité de l'absorption.

Sur la fixation des substances chimiques par le papier à filtrer,

Par M. MANSIER, pharmacien à Gannat.

Dans le numéro de novembre 1906 de ce Recueil a paru un extrait d'un travail publié dans le *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* par M. Labat, qui a soumis à un contrôle rigoureux les faits que j'avais signalés, en 1902, à la Société de pharmacie de Paris (1). Bien que M. Labat reconnaisse que le papier à filtrer est susceptible de fixer les alcalis ou les alcalino-terreux, les proportions qu'il a trouvées sont un peu différentes de celles que j'avais avancées. Or, le contraire serait plutôt surprenant, car, si j'ai indiqué quelques chiffres que m'avaient fournis mes expériences, c'était surtout pour donner une idée du pouvoir fixateur du papier. Il serait, en effet, difficile de réaliser plusieurs essais dans des conditions absolument identiques, même en s'attachant à n'utiliser que des papiers de même marque. N'oublions pas qu'il ne s'agit pas là d'une substance chimique pure, définie, présentant toujours les mêmes conditions de porosité et de poids pour les mêmes surfaces, c'est-à-dire toujours identiquement semblable à elle-même ; d'autre part, il est important de tenir compte du temps durant lequel a lieu le contact avec le papier.

Quant au sublimé corrosif, à la morphine et au sulfate neutre de quinine, pour lesquels aucune fixation n'a été observée par M. Labat, une vérification est extrêmement facile à faire, et, contrairement aux rayons N, que seules quelques personnes pri-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1902*, p. 341.

vilégiées peuvent arriver à observer, l'essai est à la portée de tous les expérimentateurs.

Si le dosage de quantités infinitésimales de matières peut prêter à quelques différences, il suffit, dans notre cas, pour simplifier l'épreuve, d'opérer sur des solutions assez étendues et en présence d'un poids de papier relativement assez considérable pour fixer la totalité du métal ou de l'alcaloïde.

On peut vérifier ces faits en suspendant une bande de papier Chardin (lavé à HCl, puis à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre) de 0 m. 20 de hauteur, au-dessus d'un verre renfermant quelques cc. de solution de sublimé à 1/10.000. Lorsque la hauteur humide a atteint, par capillarité, 0 m. 12 à 0 m. 15, on enlève avec des ciseaux toute la partie inférieure de la bande qui était immergée dans le liquide, et on laisse sécher complètement. En déposant ensuite, avec un agitateur, de distance en distance, sur cette bande, une goutte de solution de monosulfure de sodium à 1 p. 100, on peut constater que, sur la totalité de la partie rendue humide par capillarité, plusieurs centimètres, à partir de l'extrémité supérieure de la bande, ne donnent pas la coloration du sulfure de mercure.

D'un autre côté, si, dans 20 cc. de la même solution, on introduit 5 gr. de papier à filtrer lavé, de façon à l'immerger complètement, et qu'après deux heures d'attente, on compare le liquide exprimé avec la même solution non soumise à l'épreuve du papier, on constate que seul le premier reste incolore.

De même, avec le chlorhydrate de morphine au millième. La vérification de la bande se fait à l'aide d'une solution à 5 p. 100 de perchlorure de fer officinal ; chaque goutte déposée sur la bande desséchée présente sur son pourtour, lorsqu'elle est sèche, un liseré bleu verdâtre caractéristique, qui manque totalement sur une grande partie de la bande.

En mettant 5 gr. de papier en contact avec 20 cc. de la même solution, pendant quelques heures, on constate, avec le même réactif ferrique, que la coloration caractéristique, qui se fait au bout de quelques instants sur la solution témoin, n'apparaît plus avec celle qui a subi le contact du papier.

Dans les expériences de ce genre, il s'agit le plus souvent de fixation d'ordre exclusivement physique, comparable, comme je l'ai dit, à la teinture sur étoffes.

Voici encore un essai assez probant : un tube de verre creux de 1 mètre de longueur est coudé à 10 centim. d'une de ses extrémités et à 15 centim. de l'autre, de façon à le transformer en siphon ; on garnit ce tube, sur toute sa longueur, de grès pul-

vérisé et calciné, qu'on maintient à chaque extrémité par un petit tampon de coton de verre ; l'appareil est plongé ensuite, par sa petite branche, dans une solution de chlorhydrate de morphine au millième ; peu de temps après, le tube se trouve totalement mouillé, et l'on peut alors recueillir plusieurs cc. des premières portions écoulées, qui ne donnent, par les réactifs, aucun caractère des alcaloïdes. La base a donc été fixée en petite proportion.

La grosseur des pores, ainsi que la finesse de la pâte du papier, exerce une influence manifeste sur la fixation. Ainsi, une solution étendue de bleu d'indigo ne donne, dans l'expérience de la bande de papier, aucune zone incolore. Cependant si, dans cette même solution, on plonge des bougies de porcelaine de différentes marques, on constate, sur chacune d'elles, une zone incolore d'autant plus étendue que les pores de la porcelaine sont plus étroits.

Il n'y a pas lieu de s'étonner que M. Denigès, pas plus que M. Deycke, cités par M. Labat, n'aient pas signalé de fixation du sublimé par le papier. En effet, la proportion fixée est évidente lorsqu'il s'agit de solutions très diluées, tant que la substance mise en jeu s'exprime par des milligr., mais elle doit nécessairement passer inaperçue lorsqu'on a à filtrer une solution de sublimé relativement concentrée, car, lorsque la proportion de sel mercurique fixable a été atteinte, elle n'augmente plus, quel que soit le volume de la solution à filtrer et quel que soit son titre.

Je rappellerai également, comme je l'ai déjà dit dans l'étude que j'ai publiée, qu'à propos du sublimé, je n'ai pas été le premier à parler de semblable fixation. Dès 1893, M. Léo Vignon, professeur à la Faculté des sciences de Lyon, avait signalé l'action de cette substance sur le coton. En outre, depuis ma publication, un chimiste allemand, M. G. Frerichs, oubliant, comme le font quelquefois les auteurs étrangers, de citer les personnes qui antérieurement ont pu traiter les mêmes questions, a exposé, dans l'*Apotheker Zeitung*, un procédé de recherche qualitative et quantitative des métaux dans les eaux, basé sur le même principe.

Non-seulement je n'ai rien à retrancher au travail qui a été présenté en 1902 à la Société de pharmacie de Paris, mais j'aurais encore beaucoup à ajouter à ce chapitre trop peu étudié jusqu'à ce jour.

J'espère, d'ici quelque temps, être à même de signaler de nouvelles observations intéressantes. J'ai cru devoir attirer l'at-

tention sur la fixation par le papier, surtout au point de vue de la chimie légale, lorsqu'il s'agit de doses extrêmement faibles à rechercher (alcaloïdes ou toxines), qui pourraient ne plus être retrouvées dans les liquides filtrés, par suite de leur fixation par le filtre.

Méthodes de convention pour l'analyse des matières fertilisantes des substances alimentaires du bétail et des produits agricoles.

CONFÉRENCE INTERNATIONALE

(FRANCE, BELGIQUE, PAYS-BAS ET LUXEMBOURG)

Tenue à Paris les 10 et 11 juillet 1906.

(*Suite*) (1).

II. — SUBSTANCES ALIMENTAIRES POUR LE BÉTAIL.

Dosage de l'eau. — 5 gr. sont desséchés dans l'étuve à air, à la température de 100° à 105°, jusqu'à poids constant.

Dosage des cendres. — 5 gr. sont incinérés, sans être agités, à douce chaleur, de préférence dans un moufle, jusqu'à ce que les cendres soient blanches ou faiblement grisâtres.

Dosage de la matière albuminoïde brute. — 1 à 2 gr. de substance (suivant sa richesse) sont traitées d'après Kjeldhal, comme cela est décrit dans l'analyse des matières fertilisantes renfermant de l'azote organique.

Azote $\times$ 6.25 = matière albuminoïde brute.

Dosage de la matière albuminoïde pure d'après Stutzer (éventuellement) : 1 gr. est additionné de 100cc. d'eau et porté l'ébullition (2) ; on ajoute 2 à 3cc. d'une solution saturée d'alun, afin d'empêcher la formation d'alcali libre par l'action de l'hydrate de cuivre sur les phosphates alcalins ; on verse une quantité d'hydrate de cuivre correspondant à 0 gr. 4 d'oxyde de cuivre (voir plus loin la préparation du réactif Stutzer) ; après refroidissement, on verse le résidu sur le filtre ; on lave d'abord à l'eau, puis à l'alcool, et l'on dose l'azote dans la substance, + filtre, d'après Kjeldhal, sans dessiccation préalable.

Azote $\times$ 6.25 = matière albuminoïde pure.

Si la substance contient un alcaloïde, on enlève d'abord celui-ci en faisant bouillir la matière au bain de sable avec 100 cc. d'alcool additionnés de 1 cc. d'acide acétique ; après dépôt, on décante l'alcool sur le filtre, qui doit servir dans la suite à la filtration du précipité cuivrique.

Dosage de la matière grasse. — 3 à 5gr. de substance sont épui-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907,* p. 359.

(2) Il faut ajouter 50 cc. d'alcool à 96° pour les substances qui filtrent difficilement, la farine de lin, par exemple.

sés, dans un des extracteurs connus, par le tétrachlorure de carbone redistillé ou par l'éther. L'éther du commerce doit être traité par le sodium et redistillé, et, lorsqu'on emploie ce dissolvant, la substance doit être préalablement desséchée à 100°.

La matière grasse, réunie dans un ballon de 100 à 150 cc., est, après qu'on a chassé le dissolvant, desséchée pendant deux heures dans l'étuve de Gay-Lussac (98 à 100°) et pesée.

Pour l'analyse des substances contenant des matières solubles dans l'éther, autres que la graisse (telles que pulpes, drèches, vinasses), le produit de l'extraction est redissous dans l'éther; on ajoute de l'alcool en volume égal à l'éther; on neutralise exactement par la soude étendue; on évapore à siccité; on reprend le résidu par l'éther; on filtre dans un ballon taré; on sèche pendant deux heures comme ci-dessus, et l'on pèse la graisse pure.

Dosage de la cellulose brute — 3gr. de substance sont additionnés de 200cc. de SO^4H^2 à 1,25 p. 100; on fait bouillir pendant une demi-heure en maintenant constant le niveau du liquide; on laisse déposer, et l'on décante; on lave ensuite deux fois dans les mêmes conditions, avec 200cc. d'eau; les liquides de décantation sont réunis dans un verre à pied et agités; après dépôt, ils sont siphonés; le résidu est ajouté à la masse principale de la substance, et le tout est traité comme ci-dessus, d'abord avec 200cc. de lessive de potasse à 1,25 p. 100, puis deux fois avec 200cc. d'eau; les liquides de décantation sont réunis, agités et siphonés après dépôt; la matière est ajoutée au résidu contenu dans le verre à pied; le tout est lavé par décantation deux ou trois fois avec de l'eau bouillante et jeté sur un filtre taré; on lave à l'alcool chaud et à l'éther; on sèche à 100° et l'on pèse.

On détermine les cendres dans le produit obtenu, et l'on en déduit le poids.

Analyse des aliments mélassés.

Dosage de la matière albuminoïde pure. — On opère d'après Stutzer.

Dosage de la matière grasse. — On place la prise d'essai sur un filtre, et on l'épuise à l'eau froide; on sèche le résidu à 100° et l'on extrait la matière grasse comme précédemment.

Dosage du sucre. — Si l'aliment contient de la farine de lin ou un autre principe mucilagineux, il est recommandable de le diluer dans beaucoup d'eau et de doser le sucre dans une partie aliquote de la solution On peut opérer de deux façons ;

A.—On fait un essai préalable en procédant à un dosage approximatif du sucre inverti; s'il y a moins de 2 p. 100 de sucre inverti, on fait la polarisation directe, et l'on dose l'inverti par

pesée du cuivre ; si l'écart est plus considérable, la polarisation directe ne compte pas.

B. — On dose le sucre total par inversion et pesée du cuivre, sans examen préalable.

1° *Examen préalable.* — On dissout le poids normal à 200 cc.; 30 cc. de la solution clarifiée par le sous-acétate de plomb (soit 3 gr.9072 pour le polarimètre allemand, ou 4 gr.86 pour le polarimètre français) sont additionnés de carbonate de soude pour éliminer le plomb, filtrés et traités à l'ébullition par 16 ou 20 cc. de liqueur de Fehling. Si le cuivre n'est pas entièrement réduit, c'est qu'il y a moins de 2 p. 100 d'inverti.

2° *Polarisation directe.* — Le poids normal est épuisé sur filtre avec de l'eau tiède, sur un matras de 200 cc.; on clarifie avec 10 cc. de sous-acétate de plomb et un peu d'hydrate d'alumine; on parfait le volume et l'on filtre ; on polarise au tube de 40 centimètres.

3° *Dosage du sucre total* par pesée du cuivre réduit.

20 gr. de matière sont épuisés sur filtre avec de l'eau tiède, au-dessus d'un matras de 250 cc.; on clarifie avec le sous-acétate de plomb ; on parfait le volume, et l'on filtre; dans 100 cc. du filtratum, on élimine le plomb par le carbonate de soude ; on porte à 200 cc. avec de l'eau, et l'on filtre; 100 cc. du filtratum sont neutralisés avec HCl et chauffés dans un matras de 200 cc. pendant une demi-heure, au bain-marie, avec 30 cc. d'HCl N/10; on neutralise avec 30 cc. de soude N/10 et l'on complète 200 cc ; sur 50 cc., on dose l'inverti par la liqueur de Fehling, et l'on pèse le cuivre. Le sucre est exprimé en saccharose (inverti $\times$ 0,95 = saccharose.

Dans la tourbe-mélasse, on ne dose que le sucre.

ANNEXES.

I. — Préparation des réactifs spéciaux.

I. Nitro-molybdate d'ammoniaque. — On peut préparer le nitro-molybdate d'ammoniaque soit par l'acide molybdique, soit par le molybdate d'ammoniaque. Pour préparer un réactif d'une composition uniforme, c'est-à-dire contenant à peu près les mêmes quantités d'acide molybdique, de nitrate d'ammoniaque et d'AzO^3H libre, tout en respectant la formule consacrée par l'usage, il est recommandable d'opérer ainsi : 100 gr. d'acide molybdique sont dissous dans la quantité nécessaire d'ammoniaque à 0,96 pour former une solution à peu près neutre. Il en faut 145 à 190 cc., l'acide molybdique pur du commerce n'ayant pas une composition constante ; on ajoute encore 150 cc. d'ammoniaque, et l'on porte à 500 cc. avec de l'eau; on filtre au besoin, et l'on verse cette solution lentement dans 1.500 cc. d'AzO^3H

($D = 1,20$); on laisse déposer pendant quelques jours avant de s'en servir, ou l'on chauffe à 40-50° durant une heure.

Le molybdate d'ammoniaque n'a pas une composition constante (AzH^4O, MoO^3 ou $3AzH^4O, 7MoO^3 + 4aq$) et perd peu à peu de l'ammoniaque et de l'eau. Sa composition doit donc être vérifiée à chaque préparation; on dissout le molybdate cristallisé dans l'eau chaude; on neutralise la solution par l'ammoniaque; on ajoute le restant de l'ammoniaque, et l'on verse dans AzO^3H.

II. Mixture magnésienne. — Chlorure de magnésium cristallisé, 80 gr.;

Chlorure d'ammonium cristallisé, 160 gr.;

Ammoniaque à 10 p. 100 (0,96), 320 gr.

Faire un volume de 1.000 cc. avec de l'eau distillée; laisser déposer pendant 48 heures et filtrer.

III. Citrate d'ammoniaque alcalin (Formule Petermann). — 500 gr. d'acide citrique pur sont dissous dans l'ammoniaque à 20 p. 100 (0,92) jusqu'à réaction neutre (il faut environ 700 cc.).

On dilue avec de l'eau pour avoir la densité de 1,09 à 15°; on ajoute, par litre, 50 cc. d'ammoniaque à 20 p. 100 (0,92); on agite; on laisse reposer pendant 48 heures, et l'on filtre (la densité du réactif achevé est de 1,082 à 1,083). Volume total environ 1.500 cc.

IV. Préparation du réactif de Stutzer. — On dissout 100 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dans 5 litres d'eau; on ajoute environ 2 gr. de glycérine, et l'on précipite l'oxyde de cuivre hydraté par une lessive de soude étendue, jusqu'à réaction alcaline; on filtre, et l'on délaie le précipité dans de l'eau renfermant 5 gr. de glycérine par litre; par des décantations et des filtrations successives, on débarrasse complètement le précipité de son excès d'alcali, et finalement on le triture avec de l'eau glycérinée pour le transformer en bouillie pouvant être aspirée par une pipette; cette bouillie se conserve parfaitement à l'obscurité dans des flacons bien bouchés.

L'évaporation et l'incinération de 10 cc. de la bouillie cuivrique fournissent la quantité d'oxyde de cuivre contenu dans le réactif.

II. — Méthodes proposées.

1. Dosage du peroxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates. — Peser dans une capsule en platine 5 gr. de phosphate; faire une masse demi-fluide avec SO^4H^2; chauffer pendant deux heures en agitant souvent jusqu'à élimination du fluor; dissoudre dans l'eau régale; porter à 500 cc.; prélever 50 cc.; neutraliser par quelques gouttes d'ammoniaque; ajouter 50 cc. de chlorure d'ammonium demi-saturé; faire bouillir; si le

liquide se trouble, redissoudre à l'aide d'AzO^3H goutte à goutte; ajouter 10 cc. d'acétate d'ammoniaque saturé; faire bouillir pendant quelques instants; laisser complètement refroidir, afin de redissoudre le phosphate de manganèse; filtrer; laver deux ou trois fois avec une solution de chlorure d'ammonium à 1/10 froide; étendre le filtre sur un verre de montre et faire tomber le précipité dans un verre de Bohême; le dissoudre dans 2 cc. d'AzO^3H et éliminer l'acide phosphorique par 50 cc. de nitromolybdate d'ammoniaque; filtrer et laver avec AzO^3H à 1 p. 100; au filtratum ajouter 50 cc. de chlorure d'ammonium demi-saturé; précipiter le fer et l'alumine par l'ammoniaque goutte à goutte à l'ébullition; filtrer; laver à l'eau bouillante; redissoudre le précipité dans AzO^3H et le reprécipiter dans les mêmes conditions; calciner et peser.

Pour doser le fer séparément, on dissout dans l'eau régale les oxydes pesés, et on les sépare en solution diluée par la potasse pure ou bien on les dissout dans le bisulfate de potasse, et l'on titre le fer par le permanganate de potasse.

2. Dosage de la potasse dans les engrais composés. — (Cette méthode est applicable à tous les engrais composés contenant ou non des matières organiques et aux guanos, pourvu que la potasse se trouve sous forme de sel soluble dans l'eau).

On pèse 5 à 10 gr. d'engrais et 2 à 4 gr. de craie pure en poudre; on les broie ensemble dans un mortier, et on les calcine au rouge naissant, avec précaution, durant deux heures; par cette opération, les sels ammoniacaux sont décomposés; l'acide phosphorique redevient insoluble: les nitrates deviennent nitrites (avoir soin que le fond seulement de la capsule soit au rouge).

Le résidu de la calcination est broyé de nouveau et introduit dans un matras de 500 à 1000 cc.; on ajoute de l'eau, et l'on porte à l'ébullition; la réaction du liquide est neutre ou légèrement alcaline: si elle est acide, il faut recommencer en calcinant plus fortement; on précipite SO^4H^2 par le chlorure de baryum (100 cc. d'une solution à 20 p. 100 suffisent généralement); on laisse refroidir; on complète le volume, et l'on filtre; on prélève 100 cc., qu'on évapore à siccité dans une capsule en porcelaine avec 5 cc. de chlorure de platine à 10 p. 100 et quelques gouttes d'HCl; le résidu est bariolé de blanc, de jaune et de rouge; on laisse refroidir; on ajoute quelques gouttes d'alcool à 85°, et l'on broie; on délaie dans l'alcool, et on lave par décantation jusqu'à obtention d'une poudre orangé, qu'on recueille sur un filtre: on sèche à 130° et l'on pèse. Pt. $\times$ 0,194 = potasse.

Le dosage est réussi si le premier liquide filtré est jaunâtre. S'il était incolore, il faudrait recommencer avec plus de platine.

3. Dosage de la potasse à l'état de perchlorate de potasse. — A. *Sels de potasse.* — Peser 10 gr. et les introduire dans un matras d'un demi-litre; porter à 400 cc.; faire bouillir pendant

une demi-heure et refroidir; porter à 500 cc.; mesurer 50 cc. de la liqueur filtrée; précipiter exactement SO^4H^2 par le chlorure de baryum ; porter à 100 cc.; à 50 cc. du filtratum ajouter 6 cc. d'une solution d'acide perchlorique (D = 1,12); évaporer à siccité; reprendre le résidu par 2 cc. d'eau ; évaporer de nouveau à siccité ; il est parfois nécessaire d'achever la dessiccation au bain de sable en agitant ; refroidir ; ajouter 5 cc. d'alcool fort, saturé de perchlorate de potasse ; écraser les cristaux ; décanter et filtrer sur filtre taré ou dans le creuset de Gooch ; ne pas employer plus de 40 à 50 cc. de cet alcool ; laver le filtre avec 30 cc. et le creuset avec un peu d'alcool pur à 92-95° ; sécher et peser. Coefficient : 0,6787.

B. *Engrais composés.* — Peser 20 gr. ; faire bouillir avec de l'eau pendant une demi-heure ; refroidir ; porter à 500 cc.; mesurer 50 cc. de la liqueur filtrée ; précipiter SO^4H^2 à l'ébullition par le chlorure de baryum ; ajouter de l'hydrate de baryum en excès ; refroidir ; porter à 100 cc.; à 50 cc. du filtratum ajouter à l'ébullition du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité; refroidir; porter à 100 cc.; évaporer 50 cc. du filtratum ; chasser les sels ammoniacaux ; reprendre par l'eau ; filtrer ; continuer comme dans A.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Sulfure d'aluminium pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. — M. FONZES-DIACON (*Bulletin de la Société chimique*, 1907, p. 36). — Le sulfure d'aluminium se prête facilement à la préparation de l'hydrogène sulfuré, mais il y a des précautions à prendre pour l'obtenir ; si l'on mêle l'aluminium avec le soufre, il se produit une projection de la masse en dehors du creuset, et le rendement est très faible ; d'autre part, le sulfure d'aluminium formé adhère au creuset.

On obtient un meilleur résultat en comprimant une couche de magnésie calcinée au fond du creuset ; on tasse ensuite le mélange de soufre et de poudre d'aluminium ; la combinaison s'effectue avec moins de violence ; le rendement est convenable, et le sulfure formé n'adhère pas au creuset.

On peut, pour préparer l'hydrogène sulfuré avec le sulfure d'aluminium, se servir d'un appareil intermittent consistant en un flacon à trois tubulures ; la tubulure du milieu porte un entonnoir à robinet ; une des deux autres tubulures communique avec un manomètre à mercure formé d'un tube de sûreté coudé, muni d'une boule ; la troisième donne passage à un tube

de dégagement du gaz. On fait tomber sur le sulfure d'aluminium de l'eau contenue dans l'entonnoir à robinet, et l'hydrogène sulfuré se dégage immédiatement. Pour arrêter le dégagement, on arrête l'écoulement de l'eau, et la décomposition du sulfure cesse immédiatement.

L'hydrogène sulfuré ainsi obtenu est pur et exempt d'acides.

Recherche du sulfonal dans le trional et le tétronal. — M. GABUTTI (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 mai 1907). — Les réactions du trional, du tétronal et du sulfonal sont peu nombreuses et peu caractéristiques, et l'on n'en connaît aucune permettant de les différencier.

M. Gabutti a fait des essais dans le but de rechercher le sulfonal dans le trional et dans le tétronal, cette fraude pouvant se produire en raison de la différence de prix qui existe entre le sulfonal et les deux autres sulfones.

Il a déterminé la solubilité de ces trois corps dans l'alcool et dans l'éther; pour faire cette détermination, il a saturé ces deux liquides, et, après avoir laissé évaporer les solutions, il a pesé le résidu.

Le sulfonal est soluble à 15° dans 65 parties d'alcool absolu.

Le trional est soluble dans 17 parties 5 d'alcool et le tétronal dans 18 parties 5.

La différence de solubilité est encore plus accentuée avec l'éther. Le sulfonal se dissout dans 133 parties de ce liquide; le trional, dans 15 parties 57, et le tétronal, dans 9 parties 83.

Cette différence de solubilité constitue un coefficient permettant de reconnaître la falsification du trional et du tétronal par le sulfonal. En effet, 10 gr. d'éther, à la température de 15°, doivent dissoudre complètement 0 gr.60 de trional et 1 gr. de tétronal, tandis que, dans les mêmes conditions, ils ne dissolvent que 0 gr.07 environ de sulfonal.

Le résidu non dissous, soigneusement lavé à l'éther, pourrait ensuite être caractérisé comme sulfonal à l'aide des réactions connues, sans oublier la détermination du point de fusion (125° 5).

On peut encore, pour la recherche du sulfonal dans le trional et le tétronal, recourir à l'examen microscopique des cristaux qui se forment en faisant évaporer une solution éthérée sur une lame porte-objet. Le sulfonal se présente toujours en groupements cristallins ressemblant à des feuilles de fougère, tandis que le trional cristallise en tablettes carrées, et le tétronal en groupements fibro-rayonnés, presque ronds, assez semblables à l'oxalate d'urée.

Recherche et dosage de l'arrhénal et de l'atoxyl. — M. BOUGAULT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juillet 1907). — M. Bougault a étudié antérieurement l'action de

l'acide hypophosphoreux chlorhydrique sur l'acide cacodylique et sur l'acide méthylarsinique, et il a montré que ce dernier est réduit en donnant un précipité noir, qu'il a pris pour de l'arsenic métallique. M. Auger a constaté que ce précipité est du méthylarsenic polymérisé, et il a remarqué, en outre, que, si l'on additionne l'acide hypophosphoreux de SO^4H^2 dilué au lieu d'HCl, le produit de la réduction est un liquide jaunâtre de même composition centésimale que le précipité noir obtenu en milieu chlorhydrique ; ce méthylarsenic liquide et jaune se transforme en méthylarsenic solide noir au contact de traces d'HCl.

M. Bougault a modifié l'emploi de son réactif acide hypophosphoreux chlorhydrique (1), de manière à le rendre plus sensible et plus rapide ; il prépare toujours ce réactif de la même façon avec 2 gr. d'hypophosphite de soude, 20 cc. d'eau et 200 cc. d'HCl (D = 1.17) ; mais, au moment de l'emploi, il ajoute, au mélange de 1 ou 2 cc. du liquide à essayer avec 5 cc. de réactif, 1 ou 2 gouttes d'une solution d'iode N/10 L'iode n'entre pas dans la composition du précipité, et M. Bougault ignore comment il agit pour rendre la réaction plus sensible, mais il est certain que, pour l'acide arsénieux, la réaction est sensible avec 1/200 de milligr., tandis que, sans iode, elle n'est sensible qu'avec 1/50 de milligr.. ; de plus, la réaction se produit à froid et en un quart d'heure, au lieu d'une demi-heure ou une heure.

Avec les cacodylates, on observe également une augmentation de la sensibilité ; la réaction se produit nettement à froid au bout de cinq minutes.

Avec l'arrhénal, la réaction est également très sensible ; si l'on ajoute, à une solution contenant 1/30 de milligr. pour 5 gouttes d'eau, 1 goutte de solution d'iode N/10 et 1 cc. de réactif acide hypophosphoreux chlorhydrique, on perçoit un trouble laiteux ressemblant à du soufre précipité.

Le méthylarsenic solide qui se forme dans cette réaction peut devenir de l'acide méthylarsinique au contact des oxydants tels que AzO^3H, les hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée et l'iode.

La réduction de l'acide méthylarsinique par le réactif acide hypophosphoreux chlorhydrique étant totale ; d'autre part, l'oxydation par l'iode du méthylarsenic solide étant également totale, on peut réaliser de la manière suivante le dosage de l'acide méthylarsinique dans l'arrhénal : on pèse 0 gr.15 ou 0 gr.20 de ce sel, qu'on dissout dans 1 ou 2 cc. d'eau ; on ajoute à la solution 15 à 20 cc. de réactif hypophosphoreux chlorhydrique ; la réduction est complète au bout de 12 heures à froid ; on filtre après avoir ajouté au mélange 15 à 20 cc. d'eau, de manière à diminuer son acidité, qui détruirait le filtre ; on lave à l'eau ;

(1) *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 141.

on introduit le filtre et son contenu dans un vase à précipité avec une quantité connue, et en excès, de solution d'iode N/10 ; on dilacère le filtre ; au bout d'un quart d'heure, la réaction est terminée, et l'on titre l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude. On calcule l'arrhènal, sachant que 4 atomes d'iode correspondent à 1 molécule de ce sel.

Les réactions de l'atoxyl en présence de l'acide hypophosphoreux diffèrent de celles de l'arrhènal ; en effet, on obtient à froid le même précipité jaune (couleur du précipité de sulfure d'arsenic) en milieu chlorhydrique et en milieu sulfurique.

La sensibilité de la réaction précédente est très augmentée par l'addition d'une petite quantité d'iode ; mais, contrairement à ce qui se passe pour l'arrhènal, la couleur du précipité varie et devient jaune-orangé (couleur du sulfure d'antimoine précipité), ce qui tient à ce que l'iode entre dans la composition du précipité. Avec 1/20 de milligr. d'atoxyl, dissous dans quelques gouttes d'eau et aditionné d'une goutte de solution d'iode N/10 et de 1 cc. de réactif, on obtient à froid un louche laiteux rappelant le soufre précipité.

A chaud, au bain-marie bouillant, le précipité devient rapidement brun, puis noir au bout de plusieurs heures ; il contient alors de fortes proportions d'arsenic libre.

Voilà donc trois formes d'une même réaction qui caractérisent suffisamment l'atoxyl.

M. Bougault n'est pas encore fixé sur la nature du précipité jaune qui résulte de la réduction de l'atoxyl par l'acide hypophosphoreux, mais, d'après la similitude de ses réactions avec celles du méthylarsenic, il est permis de supposer qu'il possède une composition analogue et qu'il doit avoir pour formule C^6H^6AzAs, peut être sous une forme polymérisée. Les oxydants, l'eau oxygénée par exemple, le convertissent en acide anilarsinique, de même que le méthylarsenic est converti en acide méthylarsinique.

L'iode agit de la même façon, et le produit obtenu, réduit à nouveau par le réactif hypophosphoreux chlorhydrique, donne le précipité jaune ci-dessus mentionné.

Cette réaction, obtenue avec l'iode, s'effectue quantitativement et permet de doser l'atoxyl ; on n'a qu'à suivre la même marche que pour le dosage de l'arrhènal, sauf qu'on doit éviter de laver à l'eau le précipité d'atoxyl réduit, qui se dissoudrait partiellement ; on doit effectuer le lavage avec HCl additionné d'un quart de son volume d'eau ; HCl ne gêne pas ; il suffit de débarrasser le filtre de l'acide hypophosphoreux.

M. Bougault a essayé d'appliquer les réactions précédentes à la recherche de l'atoxyl dans l'urine, et il a opéré, non sur les urines d'individus ayant absorbé de l'atoxyl, mais sur des urines additionnées d'atoxyl.

Le procédé suivant permet de reconnaître la présence de l'atoxyl dans l'urine: on prend 5cc. d'urine, qu'on additionne de 10cc. de réactif hypophosphoreux chlorhydrique et d'une goutte de solution d'iode N/10; on chauffe au bain-marie bouillant pendant une demi-heure; l'urine ne change pas de couleur (le même phénomène se produit avec l'urine additionnée d'arrhènal). Si l'on opère dans les mêmes conditions avec une urine non additionnée d'atoxyl, l'urine prend une coloration brun foncé.

Si l'on désire faire un essai plus rigoureux, on prend 250cc. d'urine, qu'on évapore au bain-marie en consistance d'extrait; on reprend le résidu par 10cc. d'HCl dilué du quart de son volume d'eau; on ajoute 30 à 40cc. de réactif hypophosphoreux chlorhydrique et 1 à 2 gouttes de solution d'iode N/10; après 6 heures de contact, on filtre, et, après avoir ajouté 10cc. d'eau, afin de diminuer l'action corrosive d'HCl, on lave avec HCl dilué du quart de son volume d'eau; on place le filtre dans un vase à précipité; on ajoute une solution d'iode, de manière qu'il y en ait encore un excès après saturation de la liqueur par le bicarbonate de potasse; on dilacère le filtre; après un quart d'heure de contact, on filtre et l'on évapore à 2 ou 3cc.; on ajoute 10cc. de réactif hypophosphoreux chlorhydrique; il se forme, au sein de la liqueur, de l'iode libre qui disparaît; on voit alors se former le précipité jaune-orangé dont il a été parlé ci-dessus. On peut se servir de ce précipité pour doser l'atoxyl suivant la méthode indiquée plus haut.

Si l'urine contient de l'arsenic à l'état d'arsénites ou d'arséniates, on le retrouve en même temps que l'atoxyl, mais le précipité est plus ou moins brun, suivant la proportion d'arsenic libre.

Afin de séparer l'arsenic existant à l'état d'arsénites ou d'arséniates de celui qui est à l'état d'atoxyl, on opère de la manière suivante : après le titrage exact de l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude, la liqueur, après avoir été saturée de bicarbonate de potasse, absorbe une nouvelle quantité d'iode, parce que l'iode n'oxyde qu'incomplètement l'arsenic en liqueur neutre et que, pour arriver au terme acide arsénique, il faut opérer en liqueur alcaline. L'arsenic, étant passé à l'état d'arséniate, est précipité par la mixture magnésienne, tandis que l'atoxyl, qui est resté dans la liqueur, peut être mis en évidence par le réactif hypophosphoreux chlorhydrique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide borique seul et en présence de l'acide phosphorique. — MM. RODGER, MANNING et LANG (*Journal of. chem. Society*, 1906, p. 491). — On sépare l'acide borique à l'état d'éther triméthylique ; l'acide borique libre ou à l'état salin est traité par SO^4H^2 : on ajoute 350cc. d'alcool méthylique, et l'on distille ; le distillatum est recueilli dans un vase contenant une solution concentrée de chlorure de baryum ; on le neutralise exactement avec une solution de soude N/2 ; le précipité, formé de borate de baryum [$Ba(BoO^2)^2$], est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool, séché à 110° et pesé.

On peut aussi doser l'acide borique en recevant le distillatum dans l'eau et titrant l'acide après addition de glycérine.

Pour titrer un mélange de phosphates et de borates, on traite par SO^4H^2 N/10 jusqu'à acidité au méthylorange. On met ainsi en liberté les deux acides ; on ajoute ensuite une solution de soude N/5 jusqu'à ce que, en présence du méthylorange, la liqueur soit neutre ; on ajoute alors de la glycérine et l'on titre l'acide borique.

Dosage de l'oxygène dans l'eau oxygénée par les sels de cuivre en solution ammoniacale. — M. CLASSENS (*Annales de pharmacie de Louvain* de septembre 1906). — Si l'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution d'un sel de cuivre dans la soude ou la potasse, il se forme un précipité brun de peroxyde de cuivre ; ce précipité ne se produit pas en solution ammoniacale, et l'eau oxygénée est intégralement décomposée. On peut baser sur cette réaction un dosage de l'oxygène actif dans l'eau oxygénée, en se servant de l'appareil utilisé pour le dosage de l'urée par l'hypobromite de soude. Dans le flacon à décomposition, on met, d'un côté, une solution ammoniacale d'un sel de cuivre, et, de l'autre côté, une quantité déterminée d'eau oxygénée ; on bouche l'appareil ; on mélange, et l'oxygène se dégage ; on le recueille, et l'on mesure le liquide qu'il déplace. Si l'on a, par exemple, pris 5cc. d'eau oxygénée à 10 volumes, il doit y avoir 50cc. de liquide déplacé représentant 50cc. d'oxygène.

Ce procédé n'est assurément pas rigoureusement exact, mais il présente l'avantage de ne pas exiger de liqueurs titrées, et il peut être effectué en quelques instants.

Dosage des alcaloïdes dans le quinquina et dans ses préparations. — M. MATOLCSY (*Pharmaceutische Post*, 1906, p. 345). — En opérant sur des solutions contenant des quantités connues de quinine, de quinidine, de cinchonine et de cinchonidine, l'auteur a constaté que l'alcool amylique dissout ces quatre alcaloïdes, tandis que l'éther anhydre ne dissout que la quinine et la quinidine.

On peut doser les alcaloïdes des quinquinas dans le quinquina et dans ses préparations en traitant par un lait de chaux le résidu qu'on obtient en évaporant soit les liqueurs provenant de l'épuisement de l'écorce, soit la teinture, soit l'extrait ; on agite ensuite le mélange avec l'alcool amylique, après saturation par le chlorure de sodium ; l'alcool amylique dissout les alcaloïdes totaux, qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique dilué et qu'on déplace par la soude ; on reprend le mélange alcalin par l'éther, qui ne dissout que la quinine et la quinidine. Le résidu est composé des deux autres alcaloïdes.

Présence de l'acide borique dans les vins de Sicile. — M. AZARELLI (*Gazetta chimica italiana*, 1906, p. 575). — L'analyse de quatre-vingt-quatre échantillons de vins de Sicile d'origine certaine et de pureté indiscutable a démontré la présence constante de l'acide borique dans ces produits.

Pour effectuer la recherche de l'acide borique, le procédé suivant a donné les résultats les meilleurs : évaporer à pression réduite (40 à 50 millim.) 500cc. de vin, additionné d'un léger excès de potasse, jusqu'à ce que tout l'alcool ait été entraîné ; terminer l'évaporation à siccité dans une capsule de platine au bain-marie ; carboniser l'extrait sec ; l'humecter avec quelques gouttes de SO^4H^2 dilué et laver trois ou quatre fois à l'eau bouillante, afin d'enlever tout l'acide borique ; neutraliser le liquide et évaporer presque à siccité dans une capsule de platine au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est introduit dans un ballon de 50 à 100cc. avec un excès d'éthylsulfate de potassium ; le ballon est traversé par un courant de gaz d'éclairage, qu'on reçoit dans un brûleur de Bunsen. En chauffant le contenu du ballon et allumant le gaz au bec de Bunsen, on obtient la flamme verte produite par l'éther borique. Avec 1/10 de milligr. d'acide borique, la coloration de la flamme dure 10 secondes.

Cette méthode est inférieure, au point de vue de la sensibilité, à celle du fluorure de bore, mais elle est plus pratique pour faire un grand nombre d'essais successifs.

Le contrôle de la coloration verte de la flamme est fait au spectroscope. Le dosage de l'acide borique par le fluoborate de potassium a donné, pour six échantillons, des quantités variant de 0gr.0191 à 0gr.0410 par litre de vin. A. D.

Procédé simple pour différencier le sang des divers animaux. — M. PIORKOWSKI (*Berichte der deuts. pharmac. Gesellschaft*, 1906, p. 226). — Le procédé proposé par l'auteur consiste à prendre un tube de verre d'environ 6 centimètres de hauteur et de 8 millimètres de diamètre; on introduit dans ce tube 1 cc. de liquide d'hydrocèle ou de sérum sanguin humain (le liquide d'hydrocèle est préférable): d'autre part, on prend une goutte du sang frais qu'on veut caractériser; on la dilue avec une quantité d'eau qui peut varier de 10 à 50 gouttes, et l'on verse avec précaution ce mélange dans le tube, de manière qu'il forme une couche sur le liquide séreux qui y est contenu. Si ce sang est du sang humain, on constate, au bout d'une demi-heure ou trois quarts d'heure, qu'il s'est formé un précipité faiblement coloré en rouge, qui n'est autre chose que du sang coagulé, tandis que le liquide surnageant est resté limpide.

En opérant de la même façon avec du sang d'un animal quelconque, il ne se forme aucun précipité, et le liquide se colore en rouge.

On peut se servir de sang desséché pour produire la réaction, après l'avoir dissous dans une solution physiologique de chlorure de sodium.

Si l'on introduit dans le tube du sérum d'un animal quelconque (cheval, bœuf, etc.), on constate, comme pour le liquide d'hydrocèle humain que le précipité ne se forme que lorsqu'on ajoute à ce sérum du sang provenant du même animal.

Ces réactions sont encore plus nettes si l'on a soin d'agiter avec précaution les tubes de demi-heure en demi-heure, après que la coagulation s'est produite; il se forme une nouvelle précipitation à chaque agitation.

Nouveau réactif permettant de déceler la présence de la pâte de bois mécanique.— M. A. BERGE (*Bulletin de la Société chimique belge*, 1906, p. 158). — Il existe de nombreux réactifs pour déceler la présence de la pâte de bois mécanique dans le papier. La phloroglucine en solution alcoolique, additionnée d'HCl,donne une coloration rouge très caractéristique. Malheureusement la conservation du réactif est très difficile. De plus, par son extrême sensibilité, il indique souvent la présence de la pâte de bois mécanique dans des pâtes au bisulfite dont l'épuisement imparfait n'a pas complètement isolé la cellulose.

Le sulfate d'aniline se conserve assez bien, mais la teinte jaune qu'il produit est difficile à distinguer le soir. En outre, de petites quantités de pâte de bois peuvent échapper à l'examen, car la teinte est peu visible sur des fragments isolés.

L'auteur a constaté que la paranitro-aniline en solution acide constitue un réactif de conservation aisée et donnant des indications très nettes.

La solution se prépare de la façon suivante :

Paranitro-aniline	0gr.200
Acide sulfurique à 66° Baumé . .	20 gr.
Eau distillée	80 —

Les papiers renfermant de la pâte de bois mécanique prennent une teinte orangé tirant sur le rouge-brique. Cette coloration est très visible et se reconnaît facilement sur les fibres isolées. Au microscope, la numération des particules de bois se fait très aisément.

La paranitro-aniline offre donc l'avantage de déceler les fibres de bois sans donner de réaction avec la cellulose non blanchie.

Dès que cette dernière se colore en rouge-brique plus ou moins foncé, on peut être certain que la cuisson du bois a été défectueuse.

La conservation du réactif est parfaite pendant de longues années ; de plus, on peut opérer à la lumière artificielle, la teinte obtenue se voyant nettement avec tous les modes d'éclairage.

Réactif vanilline-acide chlorhydrique pour différencier le camphre naturel d'avec le camphre artificiel. — M. BOHRISCH (*Pharmaceutische Centralhalle*). — Si l'on met dans un verre de montre une pincée de camphre naturel *pulvérisé* et qu'on l'additionne de 10 gouttes de réactif vanilline HCl (1 p. de vanilline et 100 p. d'HCl à 25 p. 100), le mélange prend assez rapidement une coloration rose, qui, au bout de 24 heures, devient vert-grisâtre. Le camphre artificiel ne donne aucune coloration, pas plus, d'ailleurs, que le camphre naturel en fragments.

Si l'on opère à chaud au bain-marie, en mettant dans un tube à essai la poudre de camphre et le réactif, on observe les colorations suivantes, qui diffèrent d'après la température :

Température du bain-marie	Camphre naturel en fragments	Camphre naturel pulvérisé	Camphre articiel	Bornéol
—	—	—	—	—
30°	incolore	rose	incolore	incolore
60°	vert-bleu	gris	incolore	bleu-jaunâtre
75°	bleu	vert et un peu trouble	incolore	bleu
100°	bleu-vert	vert et limpide	incolore	bleu intense

Si l'on opère en ajoutant à 0gr.10 de camphre pulvérisé 10 gouttes d'un mélange à parties égales et refroidi de réactif vanilline-HCl et de SO^4H^2 concentré, le camphre naturel, le camphre artificiel et le bornéol donnent une coloration jaune, qui disparaît au bout d'une heure avec le camphre artificiel. Avec le camphre naturel, la coloration passe au vert sale au bout d'une heure, puis au vert foncé une heure plus tard, et enfin au bleu-indigo après 7 à 8 heures. Avec le bornéol, la coloration devient orangé, puis vert-bleu.

Ces réactions permettent de reconnaître si l'alcool camphré est préparé avec le camphre artificiel ou avec le camphre naturel ; pour cela, on en prend 10cc., qu'on additionne de 10cc. d'eau dans une boule à décantation ; on sépare le camphre, qu'on dissout dans l'éther de pétrole ; on évapore à l'air la solution ainsi obtenue, et l'on chauffe le résidu avec du réactif vanilline-HCl ; s'il ne se produit pas de coloration bleue ou verte, on peut conclure que l'alcool camphré était préparé avec le camphre artificiel.

Le réactif vanilline-HCl ne permet pas de reconnaître un mélange de camphre naturel et de camphre artificiel ; dans ce cas, il faut recourir à l'examen polarimétrique.

Indice de bromuration pour la différenciation des huiles de poissons. — MM. PROCTER et BENNETT (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 452). — On connaît les services que rend l'*indice d'iode* dans l'analyse des corps gras. L'*indice de brome* peut aussi être utilisé dans le même but ; mais aucun de ces deux indices ne donne d'indications relativement aux proportions des composés qui entrent dans leur constitution. Sans donner des indications complètes, l'*indice de bromuration*, qu'il ne faut pas confondre avec l'indice de brome, donne quelques renseignements utiles.

L'indice de bromuration est le nombre de centigrammes de bromure qu'on obtient avec 1 gr. d'huile, en opérant de la manière suivante : on prend 0gr.40 d'huile, qu'on dissout dans 100cc. de tétrachlorure de carbone ; on ajoute 12 gouttes de brome, et on laisse en contact pendant trois heures, en refroidissant le flacon sous un filet d'eau ; on élimine l'excès de brome en ajoutant 10cc. de tétrachlorure de carbone contenant 0gr.075 de phénol, et l'on ajoute 20cc. d'alcool absolu par portions et en agitant ; on recueille le précipité sur un filtre ; on laisse égoutter ; on lave avec 50cc. d'alcool absolu ; on sèche et l'on pèse. La quantité de brome trouvée, rapportée à 1gr. d'huile, donne l'indice de bromuration.

Les quantités de brome et de phénol indiquées ci-dessus sont celles qui conviennent pour l'huile de foie de morue ; pour une huile inconnue, on procède par tâtonnements, de manière à avoir un léger excès de brome après trois heures de contact de ce corps avec l'huile essayée, et en évaluant approximativement la quantité de phénol nécessaire pour absorber cet excès.

Après avoir obtenu l'indice de bromuration, on peut en calculer un autre : l'indice d'iode des glycérides précipités à l'état de bromure, c'est-à-dire le degré de non-saturation de ces glycérides et conséquemment la facilité avec laquelle ils peuvent s'oxyder. Pour cela, on dose le brome dans le précipité des glycérides bromurés ; puisqu'on admet que le brome s'est simplement fixé sur

la molécule, il suffit de retrancher, du poids des bromures, celui du brome contenu dans le précipité, pour avoir le poids des glycérides qui ont fourni ce précipité. Avec ces deux nombres, on peut facilement calculer l'indice de brome de ces glycérides et passer de cet indice à l'indice d'iode par l'emploi du facteur $\frac{127}{80}$.

MM. Procter et Bennett ont déterminé l'indice de bromuration des huiles de morue, de phoque, de baleine, etc. Les chiffres qu'ils ont obtenus pour les huiles de morue sont plus élevés, ce qui permet de penser que ce nouvel indice pourra être utilisé pour contrôler la pureté des huiles de foie de morue médicinales.

Dosage de l'acidité urinaire. — M. CONSTANTIN KOLLO (*Revista farmaciei de Bucarest* d'août 1906). — L'acidité urinaire est due à l'acide phosphorique de l'urine, qui s'y trouve combiné sous forme de sels alcalins, le monophosphate, qui est acide, et le bi ou triphosphate, qui est alcalin. Lorsqu'on neutralise les sels acides par un alcali, on se sert d'un indicateur pour se rendre compte de la fin de la réaction, mais aucun indicateur ne permet d'obtenir des résultats certains.

M. Kollo propose de neutraliser l'acidité de l'urine au moyen d'une solution de chaux titrée ; il emploie une liqueur alcaline de chaux décinormale, préalablement titrée au moyen de l'acide phosphorique, de manière que 1 cc. corresponde à 0,00355 d'acide phosphorique.

Pour préparer cette liqueur de chaux, M. Kollo prend 10 gr. de chaux caustique chimiquement pure, qu'il dissout à l'abri du contact de l'air dans un litre d'eau distillée, bouillie et refroidie ; au bout de vingt-quatre heures, il filtre ; puis il titre et ramène au titre ci-dessus indiqué à l'aide de l'eau distillée bouillie. La liqueur est conservée dans un flacon fermé par un bouchon percé d'un trou dans lequel passe un tube en U rempli de chaux sodée destinée à absorber l'acide carbonique de l'air.

Pour doser l'acidité d'une urine, on doit prendre de l'urine aussi récente que possible ; on la filtre (il peut être nécessaire d'opérer la filtration sur un peu de kieselguhr (terre siliceuse) lavé, séché et tamisé) ; on prend 25 cc. de cette urine filtrée, qu'on introduit dans un verre à saturation placé sur un papier noir ; on verse à l'aide d'une burette de la liqueur alcaline de chaux ; chaque goutte détermine, à l'endroit où elle tombe, un trouble qui disparaît par agitation, mais cette disparition devient de plus en plus lente, à mesure qu'on approche de la saturation ; on s'arrête au moment où le trouble persiste et cesse de disparaître par agitation. On lit sur la burette le nombre de cc. de liqueur de chaux versée, et l'on fait le calcul d'après la formule

$A = \frac{Ca + 3,55}{V}$, dans laquelle A est l'acidité pour 1 litre d'urine ; Ca est la quantité de cc. de liqueur de chaux employée, et V est le volume d'urine mis en expérience.

Afin de s'assurer qu'on s'est arrêté au bon moment, on verse dans le vase une nouvelle quantité de 25 cc. d'urine, et l'on recommence à verser le réactif calcique ; si le titrage a été bien fait, le deuxième résultat doit concorder avec le premier.

Alcool exempt d'aldéhyde. — M. F. L. DUNLOP (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 387). — On emploie, pour l'analyse des huiles, une solution de potasse dans l'alcool exempt d'aldéhyde. Pour purifier l'alcool, on emploie la méthode suivante : on dissout 1gr.5 d'azotate d'argent dans 3 cc. d'eau ; on verse cette solution dans un litre d'alcool à 95° ; on dissout, d'autre part, 3 gr. de potasse à l'alcool pure dans 10 à 15 cc. d'alcool chaud, et, après refroidissement, on mélange les deux liquides ; on laisse déposer le précipité d'oxyde d'argent, et le liquide surnageant donne, à la distillation, de l'alcool neutre et exempt d'aldéhyde. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Précis d'analyse chimique biologique générale, par E. BARRAL, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon, 1 vol. de 412 pages (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 6 francs. — Les deux objectifs vers lesquels doit tendre l'analyse chimique biologique sont : la physiologie et la clinique.

L'analyse biologique doit avoir pour but d'éclairer le diagnostic, de rechercher et de déceler dans l'organisme, non-seulement les modifications produites par la maladie, mais encore les causes de celles-ci et les moyens de les enrayer. Pour ces recherches, il suffit souvent d'avoir à sa disposition un petit nombre de méthodes choisies, dont la facilité d'exécution et l'exactitude ont été vérifiées et justifiées par l'expérience.

Au physiologiste et au chimiste, qui se placent fréquemment à des points de vue différents, s'impose la nécessité de connaître d'une manière plus approfondie les propriétés et les procédés de détermination des divers principes de l'organisme, afin de pouvoir choisir la méthode la plus exacte d'investigation ou de dosage correspondant le mieux au but poursuivi.

C'est en partant de ces principes que M. Barral a écrit son ouvrage, cherchant surtout à mettre entre les mains de l'étudiant et du praticien un manuel pratique de diagnostic.

Il cherche à faciliter le travail du médecin, du pharmacien, du chimiste ; à leur éviter des recherches souvent longues et fastidieuses, alors qu'il s'agit d'effectuer rapidement la détermination d'un principe

contenu dans un liquide ou dans un tissu, dont les modifications sont assez rapides.

Dans ce volume, après avoir donné, dans un chapitre préliminaire, la composition de la plupart des réactifs employés, l'auteur étudie les principes immédiats de l'organisme. en commençant par les plus complexes, les matières albuminoïdes. Les chapitres suivants sont consacrés aux principaux dérivés azotés, aux hydrates de carbone, aux acides, aux matières grasses, aux autres composés ternaires, aux gaz et aux substances minérales.

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen, 1907. — Supplément de la revue *Stahl und Eisen.* 1 volume de 448 pages, comprenant, comme les années précédentes, un aperçu de toutes les publications concernant l'industrie minière.

Le volume que la Société minière allemande présente cette année est encore plus complet que les précédents ; ainsi les sources de renseignements, qui étaient de 1.800 pour le premier volume, sont de 3.000 pour le volume de 1907. Cet ouvrage est appelé de plus en plus à rendre de très grands services aux chimistes, ainsi qu'aux ingénieurs des mines, qui y trouveront une source inépuisable de renseignements utiles et surtout les titres de tous les travaux qui ont été publiés dans le courant de l'année, ainsi que les noms des journaux dans lesquels ces travaux ont paru.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinction honorifique. — Nous sommes heureux d'informer nos lecteurs que notre collaborateur M. H. Pellet, membre du Syndicat des chimistes, a reçu, par décret du 14 septembre dernier, du gouvernement portugais, le grade de *Commandeur de l'ordre de Saint-Jacques*, pour ses travaux sur les vins portugais au Brésil et sur le dosage de l'acide salicylique dans les vins.

Décret relatif à la répression des fraudes en ce qui concerne les vins, les vins mousseux et les eaux-de-vie et spiritueux. — Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles, et notamment l'article 11 ainsi conçu :

« Il sera statué par des règlements d'administration publique sur les mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi, notamment en ce qui concerne :

« 1° La vente, la mise en vente, l'exposition et la détention des denrées, boissons, substances et produits qui donneront lieu à l'application de la présente loi ;

« 2° Les inscriptions et marques indiquant soit la composition, soit l'origine des marchandises, soit les appellations régionales et de crus particuliers que les acheteurs pourront exiger sur les factures, sur les emballages ou sur les produits eux-mêmes, à titre de garantie de

la part des vendeurs, ainsi que les indications extérieures ou apparentes nécessaires pour assurer la loyauté de la vente et de la mise en vente » ;

Vu la loi du 6 août 1905, relative à la répression des fraudes sur les vins et au régime des spiritueux ;

Vu la loi du 29 juin 1907, tendant à prévenir le mouillage des vins et les abus du sucrage ;

Vu la loi du 15 juillet 1907, concernant le mouillage et la circulation des vins et le régime des spiritueux ;

Vu le décret du 31 juillet 1906, réglementant les prélèvements, analyses et expertises pour l'application de la loi du 1er août 1905 en ce qui concerne les boissons, les denrées alimentaires et les produits agricoles ;

Le conseil d'Etat entendu,

Décrète :

TITRE PREMIER.

VINS.

Article premier. — Aucune boisson ne peut être détenue ou transportée en vue de la vente, mise en vente ou vendue sous le nom de vin que si elle provient exclusivement de la fermentation du raisin frais ou du jus de raisin frais.

Art. 2. — Sont considérées comme frauduleuses les manipulations et pratiques qui ont pour objet de modifier l'état naturel du vin, dans le but soit de tromper l'acheteur sur les qualités substantielles ou l'origine du produit, soit d'en dissimuler l'altération.

En conséquence, rentre dans les cas prévus par l'article 3 de la loi du 1er août 1905 et par l'article 4 de la loi du 29 juin 1907 le fait d'exposer, de mettre en vente ou de vendre, sous forme indiquant leur destination ou leur emploi, tous produits, de composition secrète ou non, propres à effectuer les manipulations ou pratiques ci-dessus visées.

Art. 3. — Ne constituent pas des manipulations et pratiques frauduleuses aux termes de la loi du 1er août 1905 les opérations ci-après énumérées, qui ont uniquement pour objet la vinification régulière ou la conservation des vins :

1o En ce qui concerne les vins :

Le coupage des vins entre eux ;

La congélation des vins en vue de leur concentration partielle ;

La pasteurisation ;

Les collages au moyen de clarifiants consacrés par l'usage, tels que l'albumine pure, le sang frais, la caséine pure, la gélatine pure ou la colle de poisson ;

L'addition du tannin dans la mesure indispensable pour effectuer le collage au moyen des albumines ou de la gélatine ;

La clarification des vins blancs tachés, au moyen du charbon pur ;

Le traitement par l'anhydride sulfureux pur provenant de la combustion du soufre, et par les bisulfites alcalins cristallisés purs. Les quantités employées seront telles que le vin ne retienne pas plus de 350 milligrammes d'anhydride sulfureux, libre et combiné, par litre. En aucun cas, les bisulfites alcalins ne peuvent être employés à une dose supérieure à 20 gr. par hectolitre.

2° En ce qui concerne les moûts :

Indépendamment de l'emploi du plâtre et du sucre dans les limites fixées par les lois du 11 juillet 1891 et du 28 janvier 1903 :

Le traitement par l'anhydride sulfureux et par les bisulfites alcalins dans les conditions fixées ci-dessus pour les vins ;

L'addition de tannin ;

L'addition à la cuve d'acide tartrique cristallisé pur dans les moûts insuffisamment acides. L'emploi simultané de l'acide tartrique et du sucre est interdit ;

L'emploi des levures sélectionnées.

Art. 4. — Dans les établissements où s'exerce le commerce de détail des vins, il doit être apposé d'une manière apparente, sur les récipients, emballages, casiers ou fûts, une inscription indiquant la dénomination sous laquelle le vin est mis en vente.

Cette inscription n'est pas obligatoire pour les bouteilles et récipients dans lesquels les vins de consommation courante sont emportés séance tenante par l'acheteur ou servis par le vendeur pour être consommés sur place.

Les inscriptions doivent être rédigées sans abréviation et disposées de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

TITRE II.

VINS MOUSSEUX.

Art. 5. — Les dispositions du titre Ier du présent décret sont applicables aux vins mousseux.

Indépendamment des manipulations et pratiques prévues à l'article 3 ci-dessus, sont considérés comme licites, en ce qui concerne spécialement les vins mousseux :

1° Les manipulations et traitements connus sous le nom de méthode champenoise ;

2° La gazéification par l'addition d'acide carbonique pur.

Aucun vin ne peut être détenu ou transporté en vue de la vente, mis en vente ou vendu sous la seule dénomination de « vin mousseux » que si son effervescence résulte d'une seconde fermentation alcoolique en bouteilles, soit spontanée, soit produite suivant la méthode champenoise.

Lorsque l'effervescence d'un vin est produite, même partiellement, par l'addition d'acide carbonique, il n'est pas interdit d'employer dans sa dénomination le mot « mousseux », mais à la condition qu'il soit accompagné du terme « fantaisie », d'un qualificatif différenciant ce vin de ceux prévus à l'alinéa précédent, de telle façon qu'aucune confusion ne soit possible dans l'esprit de l'acheteur sur le mode de fabrication employé, la nature ou l'origine du produit.

Dans les inscriptions et marques figurant sur les récipients, le mot « mousseux » et le qualificatif qui l'accompagne ou le terme « fantaisie » doivent être imprimés en caractères identiques.

TITRE III.

EAUX-DE-VIE ET SPIRITUEUX.

Art. 6. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente et de vendre, sous les dénominations fixées

au présent article, des produits autres que ceux ayant, aux termes dudit article, un droit exclusif à ces dénominations.

Les dénominations d'eaux-de-vie de vin, d'alcool de vin ou d'esprit de vin sont réservées aux produits provenant de la distillation exclusive du vin tel qu'il est défini au titre Ier du présent règlement.

Les dénominations d'eaux-de-vie de cidre ou de poiré sont réservées aux produits provenant de la distillation exclusive des cidres et poirés.

La dénomination d'eau-de-vie de marc ou de marc est réservée à l'eau-de-vie provenant de la distillation exclusive des marcs de raisin frais additionnés ou non d'eau.

La dénomination de kirsch est réservée au produit exclusif de la fermentation alcoolique et de la distillation des cerises ou des merises.

Les dénominations d'eaux-de-vie de prunes, mirabelles, quetsch ou de tous autres fruits sont réservées au produit exclusif de la fermentation alcoolique et de la distillation desdits fruits.

La dénomination de genièvre est réservée à la boisson alcoolique obtenue, dans les conditions prévues à l'article 15 de la loi du 30 mars 1902, par la distillation simple en présence de baies de genièvre, du moût fermenté de seigle, de blé, d'orge ou d'avoine.

La dénomination de rhum ou de tafia est réservée au produit exclusif de la fermentation alcoolique et de la distillation soit du jus de la canne à sucre, soit des mélasses ou sirops provenant de la fabrication du sucre de canne.

Art. 7. — Les spiritueux visés à l'article précédent, lorsqu'ils ne proviennent pas en totalité d'une même région ou d'un même cru, ne peuvent être désignés sous l'appellation réservée aux produits de cette région ou de ce cru particulier.

Les mélanges d'eaux-de-vie de cidre, de poiré, de prunes, de mirabelles, de quetsch ou de tous autres fruits avec de l'eau-de-vie de vin ou avec des alcools d'industrie, ainsi que les mélanges d'eau-de-vie de vin et d'alcools d'industrie, peuvent être désignés sous le nom d'eau-de-vie.

Les mélanges d'eau-de-vie de marc, de kirsch, de rhum ou de tafia avec des eaux-de vie ou avec des alcools d'industrie peuvent être désignés sous leur nom spécifique, mais accompagné du terme « fantaisie » ou d'un qualificatif les différenciant des produits définis à l'article précédent, de telle façon qu'aucune confusion ne puisse se produire dans l'esprit de l'acheteur sur la nature ou l'origine de produits.

Dans les inscriptions et marques servant à désigner les mélanges ou les spiritueux visés au présent article, la dénomination du produit et le qualificatif qui l'accompagne ou le terme « fantaisie » doivent être imprimés en caractères identiques.

Art. 8. — Sont considérées comme frauduleuses les manipulations et pratiques destinées à modifier l'état naturel des eaux-de-vie et spiritueux dans le but de tromper l'acheteur sur les qualités substantielles, la composition ou l'origine de ces produits.

En conséquence, rentre dans le cas prévu par l'article 3 de la loi du 1er août 1905 le fait d'exposer, de mettre en vente ou de vendre, sous une forme indiquant leur destination ou leur emploi, tous produits,

de composition secrète ou non, pouvant servir à effectuer les manipulations ou opérations ci-dessus visées.

Art. 9. — Dans tous les établissements où s'exerce le commerce de détail des eaux-de-vie et spiritueux, les bouteilles, récipients et emballages renfermant les produits visés au présent titre doivent porter une inscription indiquant, en caractères apparents, la dénomination sous laquelle ces produits sont mis en vente ou détenus en vue de la vente.

Cette inscription doit être rédigée sans abréviation et disposée de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

TITRE IV.

DISPOSITIONS GÉNÉRALES APPLICABLES AUX VINS, AUX VINS MOUSSEUX ET AUX EAUX-DE-VIE ET SPIRITUEUX.

Art. 10. — En vue d'assurer la protection des appellations régionales et de crus particuliers réservés aux vins, vins mousseux, eaux-de-vie et spiritueux qui ont, par leur origine, un droit exclusif à ces appellations, il sera statué ultérieurement, par des règlements d'administration publique, sur la délimitation des régions pouvant prétendre exclusivement aux appellations de provenance des produits.

Art. 11. — Il est interdit à toute personne se livrant au commerce des vins ou des eaux de-vie et spiritueux, de faire figurer sur ses étiquettes, marques, factures, papiers de commerce, emballages et récipients, la mention « propriétaire à », « viticulteur à », « négociant à », ou « commerçant à », suivie du nom d'une région ou d'un cru particulier sur le territoire desquels elle ne possède ni propriété, ni vignoble, ni établissement commercial.

Art. 12. — Lorsqu'un nom de localité constitue une appellation désignant un produit qui a un droit exclusif à cette appellation, les propriétaires, viticulteurs, négociants ou commerçants résidant dans cette localité, quand ils mettent en vente ou vendent un produit n'ayant pas droit à ladite appellation, ne peuvent faire figurer sur leurs étiquettes, marques, factures, papiers de commerce, emballages et récipients le nom de ladite localité qu'à condition de le faire précéder des mots « propriétaire à... », « viticulteur à... », « négociant à... » ou « commerçant à... », suivis de l'indication du département où est située la localité, le tout imprimé en caractères identiques.

Art. 13. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des produits visés au présent décret, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'origine attribuée à ces produits devra être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toutes circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces, ou tout autre moyen de publicité.

Art. 14. — Un délai de six mois, à dater de la publication du présent règlement, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions des articles 4, 5, 7, 9, 12 et 13, en ce qui concerne les inscriptions réglementaires.

Art. 15. — Le ministre de la justice, le ministre des finances, le ministre de l'agriculture, le ministre du commerce et de l'industrie sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française et inséré au *Bulletin des lois*.

Fait à Rambouillet, le 3 septembre 1907.

Décret concernant la répression de la fraude dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine. — Vu la loi du 16 avril 1897, concernant la répression de la fraude dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine ;

Vu la loi du 23 juillet 1907, abrogeant les dispositions des trois derniers paragraphes de l'article 13 ainsi que celles des articles 14, 15, 19 et 20 de la loi du 16 avril 1897 susvisée et substituant à ces dispositions celles contenues dans les articles 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 13 de la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles ;

Vu l'article 11 de ladite loi du 1er août 1905 ;

Vu le décret du 9 novembre 1897, portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 16 avril 1897 concernant la répression de la fraude dans le commerce du beurre et la fabrication de la magarine ;

Vu le décret du 31 juillet 1906, réglementant les prélèvements, analyses et expertises pour l'application de la loi susvisée du 1er août 1905, en ce qui concerne les denrées alimentaires et les produits agricoles ;

Le conseil d'Etat entendu,

Décrète :

Article premier. — La dénomination du titre III du décret du 9 novembre 1897 est modifiée comme il suit :

« Titre III. — Organisation et fonctionnement du service des prélèvements, des laboratoires et des expertises contradictoires ».

Art. 2. — Les articles 10, 11, 12, 13, 15, 16 et 19 du décret du 9 novembre 1897 sont remplacés par les dispositions ci-après :

Art. 10. — Les autorités qui ont qualité pour opérer des prélèvements en vue de l'application de la loi du 16 avril 1897, modifiée par la loi du 23 juillet 1907, concernant la répression de la fraude dans le commerce du beurre sont :

Les inspecteurs des fabriques de margarine et d'oléo-margarine institués conformément à l'article 17 du présent décret ;

Les commissaires de police ;

Les commissaires de la police spéciale des chemins de fer et des ports ;

Les agents des contributions indirectes et des douanes agissant à

l'occasion de l'exercice de leurs fonctions ou commissionnés spécialement à cet effet par le ministre de l'agriculture ;

Les inspecteurs des halles, foires, marchés et abattoirs ;

Les agents des octrois et les vétérinaires sanitaires individuellement désignés par les préfets pour concourir à l'application de la loi du 1er août 1905 et commissionnés par eux à cet effet ;

Les agents spéciaux institués par les départements ou les communes pour concourir à l'application de ladite loi, dans les conditions prévues à l'article 2 du décret susvisé du 31 juillet 1906.

Art. 11. — Des prélèvements d'échantillons peuvent, en toutes circonstances, être opérés d'office dans les magasins, boutiques, ateliers, voitures servant de commerce, ainsi que dans les entrepôts, les abattoirs et leurs dépendances, les foires et marchés, et dans les gares ou ports de départ et d'arrivée.

Les prélèvements sont obligatoires dans tous les cas où les produits paraissent falsifiés, corrompus ou toxiques.

Les administrations publiques sont tenues de fournir aux agents désignés à l'article 10 tous éléments d'information nécessaires à l'exécution de la loi du 16 avril 1897, modifiée par la loi du 23 juillet 1907.

Les entrepreneurs de transports sont tenus de n'apporter aucun obstacle aux réquisitions pour prises d'échantillons et de représenter les titres de mouvement, lettres de voiture, récépissés, connaissements et déclarations dont ils sont détenteurs.

Art. 12. — Tout prélèvement comporte quatre échantillons, l'un destiné au laboratoire pour analyse, les trois autres éventuellement destinés aux experts.

Art. 13. — Tout prélèvement donne lieu, séance tenante, à la rédaction sur papier libre d'un procès-verbal.

Ce procès-verbal doit porter les mentions suivantes :

1° Les nom, prénoms, qualité et résidence de l'agent verbalisateur ;

2° La date, l'heure et le lieu où le prélèvement a été effectué ;

3° Les nom, prénoms, profession, domicile ou résidence de la personne chez laquelle le prélèvement a été opéré. Si le prélèvement a eu lieu en cours de route, les noms et domiciles des personnes figurant sur les lettres de voiture ou les connaissements comme expéditeurs et destinataires ;

4° La signature de l'agent verbalisateur.

Le procès-verbal doit, en outre, contenir un exposé succinct des circonstances dans lesquelles le prélèvement a été opéré, relater les marques et étiquettes apposées sur les enveloppes ou récipients, l'importance du lot de marchandises échantillonné, ainsi que toutes les indications jugées utiles pour établir l'authenticité des échantillons prélevés et l'identité de la marchandise.

Le propriétaire ou détenteur de la marchandise ou, le cas échéant, le représentant de l'entreprise de transport peut, en outre, faire insérer au procès-verbal toutes les déclarations qu'il juge utiles.

Art. 15. — Les formalités prescrites par le décret du 31 juillet 1906 dans ses articles 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, dans les deux premiers alinéas de l'article 15, ainsi que dans l'article 16, sont applicables aux prélèvements et aux analyses effectués pour la répression des fraudes dans le commerce du beurre, en exécution de la loi du 16 avril 1897, modifiée par la loi du 23 juillet 1907.

Art. 16. — Les règles établies par le décret du 31 juillet 1906 dans

ses articles 17, 18, 19, 20, 21 et 24 pour le fonctionnement des expertises contradictoires et pour le remboursement de la valeur des échantillons en cas de non-lieu et d'acquittement, sont applicables lorsqu'il y a lieu à poursuites pour infraction à la loi du 16 avril 1897, modifiée par la loi du 23 juillet 1907.

Art. 19. — La surveillance prévue au titre II du présent décret est exercée concurremment avec les officiers de police judiciaire par les autorités qualifiées pour procéder au prélèvement des échantillons et énumérées à l'article 10 ci-dessus.

Le ministre de l'agriculture et le ministre des finances fixent les indemnités à attribuer, s'il y a lieu, à ces agents en raison du travail supplémentaire qui leur est ainsi imposé.

Art. 3. — Il sera statué ultérieurement par un règlement d'administration publique sur les conditions d'application à l'Algérie et aux colonies de la loi du 16 avril 1897, modifiée par la loi du 23 juillet 1907.

Les dispositions du décret du 9 novembre 1897 y resteront en vigueur jusqu'à la publication de ce règlement spécial.

Art. 4. — Les ministres de la justice, de l'intérieur, des finances, de l'agriculture, du commerce et de l'industrie sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* et inséré au *Bulletin des lois*.

Fait à Rambouillet, le 29 août 1907.

ERRATUM

Dans l'article de M. Mestrezat, paru dans le n° de septembre 1907, p. 349, à la note de bas de page, 2e ligne, au lieu de : *acide tartronique*, lire : *acide tartromalique*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Appareil pour les essais d'or, d'argent, etc., absorbant les vapeurs acides et pouvant s'installer dans toutes les cheminées,

par M. Dard.

L'appareil que nous présentons a pour but l'exécution des essais d'or, d'argent, ainsi que toutes les opérations susceptibles de dégager des vapeurs nitreuses ou chlorhydriques ; il a été imaginé pour permettre la réalisation de ces opérations sans les installations spéciales et coûteuses des laboratoires de chimie.

Il ne nécessite, en effet, qu'une cheminée quelconque, devant laquelle se place l'appareil, qui se compose d'une boîte en bois dur ; le bois doit être parfaitement sec pour éviter tout travail ultérieur.

Cette première enveloppe est doublée d'une feuille de plomb, perforée à sa face inférieure et remplie de fragments de marbre blanc (carbonate de chaux) destinés à absorber les vapeurs acides ; elle est prolongée en dessous par quatre côtés se réunissant en entonnoir et destinés à recueillir les composés liquides pouvant provenir de l'attaque du marbre.

La boîte est recouverte d'un couvercle mobile, doublé également de plomb et dont les bords plongent dans une rainure pleine d'eau, qui assure une fermeture hydraulique parfaite.

Elle renferme, en son milieu, une cheminée de tirage également en feuille de plomb, destinée à faciliter l'évacuation des gaz ; l'ensemble de l'appareil est supporté par des pieds en fer.

C'est sous la voûte formée par cette boîte que se placent les matras, soutenus par des grilles qui peuvent en recevoir 4, 6, 8, etc.

On comprend aisément le fonctionnement de l'appareil : les vapeurs acides qui se dégagent sont forcées de traverser la couche de carbonate de chaux, qui les absorbe et qui les fixe ; l'acide carbonique mis en liberté est évacué par la cheminée centrale, dont le tirage est favorisé par la chaleur provenant des brûleurs.

On réalise ainsi parfaitement les attaques sans aucun dégagement de vapeurs nitriques ou chlorhydriques, et l'on n'a pas à craindre les multiples inconvénients de celles-ci dans une pièce qui n'est pas installée spécialement pour ces sortes d'essais.

Novembre 1907.

L'usure du marbre se produit très lentement ; on n'a qu'à le remplacer par de nouveaux fragments ajoutés au fur et à mesure, de façon à maintenir le niveau toujours au même point.

Les avantages de ce petit appareil sont, en outre de son prix modique, celui de permettre l'exécution de beaucoup d'essais, soit dans les laboratoires qui ne sont pas disposés pour ce genre de travail, soit pour les essayeurs qui ne disposent pas d'installations spéciales (1).

A propos du titrage du tannin par la solution d'iode ; réponse à la note de M. Cormimbœuf,

Par M. Ferdinand Jean.

Dans une note parue dans le numéro d'octobre 1907 des *Annales de chimie analytique*, M. Cormimbœuf a critiqué le procédé de titrage des acides astringents que j'ai présenté à l'Académie des sciences en 1872 et que j'ai publié en 1900, avec des modifications, dans la *Revue de chimie industrielle*.

M. Cormimbœuf rapporte d'une façon inexacte mon procédé ; il omet, en effet, de mentionner l'emploi de la solution de bicarbonate de soude saturée à froid, condition essentielle pour produire le composé iodotannique rouge-groseille qui caractérise mon procédé, et il ne tient aucun compte du *modus operandi* très précis et très détaillé que j'ai indiqué et qui seul permet d'obtenir des résultats absolument concordants.

J'estime en conséquence que M. Cormimbœuf a mal compris mon procédé, qu'il dit basé *sur la propriété que possède l'iode d'être absorbé par le tannin,* alors qu'il repose sur la formation d'un composé iodotannique ou iodogallique ne prenant naissance qu'en milieu alcalin bicarbonaté.

Le *modus operandi* décrit par moi a pour objet d'éviter les actions secondaires de l'iode, telles que action oxydante, phénomènes d'addition ou de substitution, et je me suis bien gardé de faire agir un excès d'iode, comme dans le procédé de M. Boudet, et comme l'a fait M. Cormimbœuf, pour en doser ensuite l'excès par l'hyposulfite de soude.

Il ne m'a jamais échappé que les différents acides astringents peuvent fixer des quantités d'iode variables pour former des composés iodotanniques particuliers. J'ai, en effet, prescrit de titrer la solution d'iode par rapport au tannin pur et par rapport à

(1) Les différents modèles de cet appareil ont été déposés au tribunal de commerce et sont en vente chez M. Dard, 16, rue Chanoinesse (Paris).

l'acide gallique, ces deux acides fixant des quantités différentes d'iode, et j'ai spécifié que mon procédé permettait de titrer les matières astringentes, en prenant comme type et terme de comparaison le tannin pur pour les acides astringents fixables par la peau, et l'acide gallique pour les autres acides astringents non fixables par la peau.

Lorsqu'on dispose de tannins types, comme les acides cachoutannique et cafétannique, il est évident qu'on peut établir le titre de la solution d'iode par rapport à ces acides et utiliser le procédé pour l'analyse du cachou et des cafés.

Lorsque M. Cormimbœuf prétend étendre à mon procédé les critiques qui s'appliquent au procédé de M. Boudet, il ne s'aperçoit pas qu'il confond deux procédés très différents.

Bien avant M. Cormimbœuf, répondant à la note de M. Boudet, j'avais présenté les mêmes observations critiques que M. Cormimbœuf; je ne puis donc qu'être d'accord avec lui en ce qui concerne les causes d'inexactitude du procédé Boudet; mais j'estime qu'il n'est nullement autorisé, scientifiquement, à généraliser et à étendre ses conclusions à un procédé qu'il semble connaître très imparfaitement et qu'il n'a certainement pas expérimenté en se conformant au *modus operandi* décrit par moi; rien ne l'autorise davantage à déclarer *« que, d'après ses essais, le dosage du « tannin « par l'iode ne peut conduire qu'à des résultats erronés »*.

Recherche du riz et du maïs dans la farine de froment,

Par M. G. Gastine.

Dans un article publié par M. Eug. Collin dans les *Annales de chimie analytique* (1906, p. 446) sous le titre : *Recherche de la farine de riz dans la farine de blé*, l'habile micrographe, à propos de cette recherche, cite tout au long une méthode de recherche du riz et d'autres amidons composés que j'ai communiquée à l'Académie des sciences le 28 mai 1906 (1). Sans qu'aucune observation critique accompagne cette reproduction, M. Collin la termine par la phrase suivante :

« Après avoir essayé et fait essayer à plusieurs personnes le « procédé proposé par M. Gastine, nous n'hésitons pas à reconnaître qu'il est bien plus compliqué et moins pratique que la « méthode employée depuis plusieurs années au laboratoire du « Syndicat de la boulangerie parisienne et au laboratoire du

(1) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 281.

« ministère du Commerce et qu'il ne donne pas à beaucoup près « des résultats aussi satisfaisants. »

En face de cette appréciation, qui me semble empreinte d'une véritable partialité, je dois rapppeler, ainsi que je l'ai fait ailleurs (1), que c'est seulement après avoir essayé les procédés connus, notamment celui publié en 1849 par M. Lecanu et mis au point ensuite par quelques spécialistes, que j'ai cherché dans une autre direction, après avoir constaté, par de multiples épreuves, que les résultats obtenus offraient peu de sûreté. J'ai fait ces recherches à la requête du Syndicat des minotiers et fabricants de semoules de Marseille, lequel avait acquis auparavant la preuve de l'insécurité des procédés de recherche alors appliqués. Des échantillons de farines pures de froment et de farines mélangées de riz, préparés par ses soins et adressés à Paris à l'un des laboratoires où ces procédés sont couramment appliqués, n'avaient pu, en effet, être déterminés correctement.

Les méthodes que j'ai décrites conduisent, au contraire, à des résultats offrant toute garantie; elles sont d'une application facile et rapide ; elles ne peuvent induire en erreur les experts, ainsi que le signale M. Collin pour les procédés qu'il préconise. Il suffit, à cet égard, de lire ce qu'il dit lui-même dans son travail (1906, p. 449), pour être fixé sur la nature des difficultés que comporte l'examen microscopique des farines en liquide glycériné.

Dans une conférence que j'ai faite récemment à la Société chimique de France, section de Marseille (2), j'avais invité les membres du bureau à préparer à leur gré des échantillons de farines pures et de farines mélangées que je m'offrais de déterminer aussitôt ma communication achevée. J'ai pu ainsi démontrer que cette détermination, faite par mes méthodes, etait à la fois rapide et sûre, contrairement aux dires de M. Collin.

En cherchant à comprendre pour quels motifs M. E. Collin frappe mes méthodes de recherche d'une sorte d'excommunication, sans y faire cependant aucune objection motivée ou critique précise, j'ai cru saisir qu'il considérait comme défectueux le fait d'examiner directement la farine suspecte, sans lui faire subir, comme dans les procédés dérivés de celui de Lecanu, un enrichissement ou classement préalable.

La netteté et l'extrême sensibilité de l'examen microscopique par l'emploi de mes méthodes permettent d'éviter cette con-

(1) *Compte rendu du Congrès de la meunerie française*, conférence faite par M. G. Gastine le 15 octobre 1906, page 234.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1907, p. 960. Mémoire présenté à la Société.

centration des éléments étrangers, soit sur un tamis, soit dans les dépôts amylacés. Il va sans dire que l'échantillon de farine doit être, au préalable, bien uniformisé; mais il est clair qu'on peut aussi procéder à l'examen sur les produits du lavage effectué pendant la séparation du gluten, c'est-à-dire sur le résidu retenu par le tamis, et sur les dépôts, légers, moyens, lourds qu'on peut extraire du verre de dépôt dans lequel on a réuni les eaux du lavage. Je reconnais très volontiers qu'en examinant les produits retenus sur le tamis (n°s 220 à 250), dans lesquels se trouvent les gros gruaux du riz, du maïs ou d'autres amidons composés, on peut parfois abréger l'examen microscopique. Il faut toutefois pratiquer aussi le même examen sur les produits de la zone légère du dépôt, de la zone moyenne, et enfin sur la partie la plus dense du fond. Ces examens multiples peuvent être pratiqués rapidement avec mes méthodes de préparation. Il n'en est pas de même avec le liquide glycérique, car l'insécurité de l'examen microscopique persiste malgré la concentration des éléments étrangers ; même pour les gruaux volumineux du riz et du maïs retenus sur le tamis, l'observation reste souvent incertaine.

Si c'est là, vraiment, la seule objection que M. Collin ait à faire à mes procédés de recherche, il aurait dû le dire nettement, car rien n'est plus facile que de les appliquer, non pas à la farine directement, mais aux lots de classement de cette farine.

Je dois dire que je me suis appliqué, dans une série d'expériences, à opérer d'une part sur ces produits de classement, et d'autre part sur la farine directement. Il ne m'est pas arrivé, même avec des pourcentages inférieurs à 1 p. 100 de riz ou de maïs, de laisser échapper la farine étrangère avec l'examen direct.

En résumé, je proteste contre l'ostracisme de M. Collin à l'égard de mes méthodes et j'invite ceux que ces recherches intéressent à faire eux-mêmes la comparaison entre les procédés qu'il recommande et ceux que j'ai précisés. Je maintiens que l'examen des farines en liqueur glycérinée est beaucoup plus difficile et plus sujet à erreurs que les dispositifs que j'ai recommandés. Mes méthodes d'examen laissent, en outre, des préparations durables, qui permettent des comparaisons ultérieures et qui peuvent servir de pièces à conviction. Il est facile d'obtenir avec ces préparations des microphotographies, qui peuvent être utilisées aux mêmes fins. Ce sont là, aussi, des avantages appréciables.

Etude sur les nouvelles méthodes d'analyse du beurre, et les règlements d'expertise,

Par M. Ferdinand Jean.

Suite (1).

Méthode Bellier.

Cette méthode est basée sur les considérations suivantes : si l'on ajoute à une solution neutre de savon de potasse la quantité théorique de sulfate de cuivre nécessaire pour précipiter la totalité des acides insolubles et volatils du beurre de vache et qu'on sépare le savon métallique par le filtre, le filtratum ne renferme ni excès de sel métallique, ni sels alcalins d'acides gras précipitables par le sulfate de cuivre ; par conséquent, le filtratum ne trouble plus par addition de sulfate de cuivre.

Avec les savons de saindoux ou de margarine, il en est de même, puisqu'ils exigent la même quantité de base que le beurre et qu'ils ne renferment que des traces d'acides volatils solubles.

Si, au contraire, on ajoute à du savon de potasse neutre de graisse de coco la quantité de sel métallique théorique calculée pour précipiter le même poids de beurre de vache, cette quantité sera insuffisante pour précipiter la totalité des acides insolubles, et le filtratum donnera un précipité par l'addition d'une nouvelle quantité de sel de cuivre.

Comme liqueur d'épreuve, M. Bellier a recours à une solution de sulfate de cuivre additionnée de sulfate de soude, telle que 20cc. de cette solution précipitent tous les acides gras insolubles contenus dans la saponification exactement neutralisée de 1 gr. de beurre. Si le filtratum reste limpide après addition du sulfate de cuivre, on pèse le savon cuprique après dessiccation à 100° et l'oxyde de cuivre résultant de l'incinération du savon cuprique.

Si, au contraire, le filtratum précipite par addition du sel métallique, cela indiquerait la présence du coco, et, d'après M. Bellier, 5 p 100 et même moins de coco peuvent être ainsi caractérisés. Dans le cas d'analyse quantitative, le précipité formé dans le filtratum est ajouté au premier savon de cuivre.

Le beurre pur, le saindoux et la margarine donnent un poids d'oxyde de cuivre variable de 0gr.141 à 0gr.142. Si le savon cuprique ne dépasse pas sensiblement 0 gr. 99 et s'il donne par incinération un poids d'oxyde de cuivre très voisin de 0gr.142, le beurre est pur.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 385.

Si le poids du savon de cuivre ne dépasse pas beaucoup 0gr.99 et que l'oxyde dépasse sensiblement 0gr.142, il y a un peu de coco.

Si le poids du savon dépasse beaucoup 0gr.99 et que l'oxyde dépasse sensiblement 0gr.142. il y a margarine ou saindoux. Si le savon dépasse beaucoup 0gr.99 et l'oxyde 0gr.142, il y a présence de coco ou mélange de beurre, de margarine et de coco.

Si l'augmentation de poids est proportionnelle à celle de l'oxyde, il n'y a ni margarine ni saindoux, mais du coco seul, et chaque augmentation de 0,00036 correspond à 1 p. 100 de graisse de coco dans le beurre de vache.

M. Bellier admet qu'en soustrayant KOH afférent aux acides volatils solubles (calculés d'après l'indice Reichert) de l'indice de saponification, on trouve 196,68 de KOH saturant les acides insolubles. ce qui correspond à 0,1386 d'oxyde de cuivre.

Il convient de tenir compte que le Reichert donne, non pas la totalité des acides solubles. mais la portion de ces acides qui passe dans les 110 cc. de distillatum, que l'indice de saponification pour les beurres purs peut varier de 220 à 235 et le Reichert de 25 à 35 cc., sans qu'il y ait corrélation entre ces données ; c'est ainsi que M. Vuaflard a trouvé, pour un indice de saponification de 221, un Reichert de 27,1, et 27,8 pour un beurre à 228 d'indice de saponification.

En prenant les exemples d'analyses cités par M. Vuaflard. pour des beurres purs de vaches flamandes, on trouve :

	Indice de saponification	Indice de Reichert	KOH correspondant	KOH saturant les acides insolubles	CuO calculé
	—	—	—	—	—
1	221	27,1	30,3	190,7	135,3
2	228	27.8	31,1	196.9	139,7
3	220	25,3	28,3	191,7	136
4	228	29,5	33	195	138,4
5	232	27,7	31	201	142,6
6	220	25,3	28	192	136,1

On voit que les beurres 2 et 5 donneraient plus de 138 gr. 6 de CuO et pourraient être considérés comme cocotés à 3 et 11 p. 100. C'est pourquoi M. Bellier admet, pour les beurres purs, comme maximum 141 à 142 gr. de CuO fourni par l'incinération du savon cuprique.

Le poids du savon cuprique peut varier comme varient les poids moléculaires des acides gras insolubles du beurre, du coco, de la margarine, mais, dans la pratique, lorsqu'il s'agit de beurres fraudés à 5 ou 10 p. 100, le poids moléculaire des acides gras

ne peut guère influencer le poids du savon cuprique, et ce n'est que pour des doses assez élevées de coco que le poids du savon peut fournir une indication utile.

La méthode de Bellier, qui paraît simple, rapide et exacte en théorie, présente, dans certains cas, quelques inconvénients : filtration et lavage difficiles, adhérence du savon cuprique aux parois des vases, fusion du savon de cuivre lors de la dessiccation à l'étuve ; en outre, cette méthode nous a donné souvent des résultats ne cadrant pas avec la théorie de la méthode et paraissant dus à des acides gras particuliers de certains beurres purs se comportant différemment à l'égard de la solution de sulfate de cuivre ; cela ressort, du moins, des résultats que nous avons obtenus et qu'on trouvera dans le tableau résumant nos essais.

La méthode de L. Robin que nous exposerons plus loin, fournit des données qui permettent de calculer la quantité de CuO correspondant à la teneur de la matière grasse en acides insolubles précipitables à l'état de savon de cuivre, et l'on peut exprimer les résultats en KOH, dont le poids atomique est plus élevé que celui de l'oxyde de cuivre.

Si, en effet, l'on transforme, par le calcul, le chiffre du soluble eau, déterminé par la méthode Robin, en KOH, pour 1 gr. de beurre, et qu'on retranche le chiffre de KOH de l'indice de saponification, la différence donne KOH afférente aux acides insolubles et, par simple calcul, le CuO correspondant, et l'on peut tirer le rapport $\frac{\text{KOH acides solubles}}{\text{KOH acides insolubles}}$, qui pourrait être utilisé dans l'analyse des beurres.

La méthode de M. Bellier conserve son intérêt comme procédé qualitatif rapide et simple, lorsqu'il s'agit de déceler la présence de plus de 5 p. 100 de coco dans le beurre ; pour le reste, elle peut être remplacée avantageusement par les calculs tirés des résultats fournis par la méthode Robin, comme le montrent les tableaux ci-dessous, dans lesquels IS = KOH de l'indice de saponification totale.

S = KOH des acides solubles, qu'on obtient en multipliant par 5,6 les cc. d'alcali dérivés du soluble-eau (méthode Robin).

I = KOH afférent aux acides insolubles obtenus en retranchant S de IS.

$R = \text{rapport } \frac{S}{I} \times 100.$

C = CuO, calculé en multipliant I par 0,7098.

	Echantillons	beurres purs	beurres purs + 10 0/0 M	beurres purs + 10 0/0 C
	—	—	—	—
Somme	IS	233,5	230,4	237,9
	S	36,2	32,8	33,6
	I	197,3	197,3	204,3
	R	18,3	16,5	16,4
Mayenne	IS	228	222,6	229
	S	35,1	31,8	33
	I	192,9	190,8	196
	R	18,2	16,6	16,8
Ille-et-Vilaine	IS	231	226,2	234
	S	36,5	33,1	32,9
	I	194,5	193,1	201.1
	R	18,7	17,6	16,4
Charente	IS	224,4	221,7	228
	S	34,6	31,5	30
	I	189,8	190.2	198
	R	18,5	15,7	15,5
Gournay	IS	223	220	225
	S	33,6	29,9	29
	I	189,4	190,1	196
	R	17,5	15,7	15,7
Loiret	IS	225,4	222,7	229
	S	33,1	30,6	32,2
	I	193,2	192,1	196.8
	R	17,1	15,9	16,4
Haute-Savoie	IS	226,2	222,5	229,9
	S	34,3	28,9	29,2
	I	191,9	193,6	200 7
	R	17,9	14,9	14,4
Environs de Paris	IS	228.4	—	233
	S	36,9	—	30,2
	I	191,5	—	202,8
	R	19,2	—	14,4
Laitier	IS	231,4	229,2	
	S	34,6	30,9	
	I	196,8	198,3	
	R	17,6	15,5	
Fermier	IS	231,4	229,2	
	S	34,6	30,9	
	I	196,8	198,3	
	R	18,8	15,7	

En résumant les tableaux ci-dessus, on a, pour les beurres purs :

	I	S	R	Oxyde de cuivre calculé
	—	—	—	—
Minimum	189,4	33,1		132,6
Maximum	197,3	36,9		140
Moyenne	192,7	35,2	18,3	136,8

Pour les beurres margarinés à 10 p. 100 :

	I	S	R	Oxyde de cuivre calculé
Minimum	187,6	28,9		133,1
Maximum	193,6	32,8		137,8
Moyenne	191	32,6	16	135,7

1. Dans les tableaux ci-dessous sont résumés les résultats que nous avons obtenus en appliquant concurremment les méthodes exposées dans cette étude à l'examen des beurres purs et des mêmes beurres additionnés de 10 p. 100 d'un mélange H constitué par des graisses animales et végétales, dont nous avons donné la composition au commencement de ce travail et d'un certain nombre de beurres d'expertise.

Ce mélange H fournissait les indices suivants :

Oléoréfractomètre.	21°
Indice de saponification	220,4
Indice Reichert.	6,38

MÉTHODE MUNTZ ET COUDON

Acides volatils solubles	0,054
Acides volatils insolubles	1,54
Rapport	162

MÉTHODE BELLIER

Savon cuprique	0,933
Oxyde de cuivre	0,156

MÉTHODE L. ROBIN

Soluble-alcool	8,4
Insoluble-eau	6,24
Soluble-eau	2,16
Rapport $\frac{\text{acide insoluble}}{\text{Acide soluble}} \times 10 =$	28,8
Rapport $\frac{\text{Indice de saponification}}{\text{soluble-eau}}$	101,8
Indice d'iode	33,6

Pour les beurres cocotés à 10 p. 100 :

Minimum.	196	29,2		139
Maximum.	204,3	33,6		144
Moyenne	198,9	31,5	15,6	141

Les beurres purs donnent un rapport $\frac{S}{I}$ plus grand que 17 ; une addition de 10 p. 100 de margarine et de 10 p. 100 de coco a pour effet d'abaisser ce rapport.

(*A suivre*).

Méthodes de convention pour l'analyse des matières fertilisantes des substances alimentaires du bétail et des produits agricoles.

CONFÉRENCE INTERNATIONALE

(FRANCE, BELGIQUE, PAYS-BAS ET LUXEMBOURG)

Tenue à Paris les 10 et 11 juillet 1906.

(*Suite et fin*) (1).

4. Préparation des tests des graines. – L'échantillon est broyé; 2gr. de la farine, obtenue sans criblage, sont bouillis dans une capsule à bec (en porcelaine, avec manche) pendant 30 secondes avec 50cc. d'AzO^3H à 10 p. 100; on passe sur une gaze n° 100; on lave d'abord à l'eau chaude et ensuite à l'eau froide, jusqu'à ce que la réaction ne soit plus que très faiblement acide; le résidu est soumis encore une fois à la même opération, sauf que AzO^3H est remplacé par 50 cc. de soude caustique à 2,5 p. 100. Ce qui reste sert alors à l'examen microscopique.

Observation. — Le résidu est mélangé très soigneusement; on en prend une petite quantité, qu'on délaie, sur un porte-objet, dans quelques gouttes de glycérine diluée à 50 p. 100; on la recouvre avec un couvre-objet de 20 × 50 millim.; au moyen d'un chariot, on explore trois lignes parallèles de 5 centim. de longueur et distantes de 5 millim., respectivement cinq lignes de 3 centim., distantes de 3 millim. (grossissement environ de 100 D).

On compte les différents débris des tests qu'on observe (au moins 300); le dosage est fait au moins en double; les débris de paille ne comptent que pour moitié; la sous-enveloppe des graines, par exemple l'assise chromogène du lin, est négligée.

Calcul du coefficient de pureté. — On calcule le pourcentage de graines étrangères suivant la formule :

$$\frac{\text{Impuretés} \times 0.6}{\text{lin} + (\text{impuretés} \times 0,6)} \times 100.$$

Exemple :

Lin	278	
Brassica.	36	
Débris de paille	14	$41 + \frac{14}{2} = 48.$
X.	2	
Polygonum.	2	
Caméline	1	

$$\frac{48 \times 0,6}{278 + 48 \times 0.6} \times 100 = 9,4 \text{ p. } 100.$$

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 359 et 400.

D'après la loi belge, les crucifères sont estimées à part.

Si l'on rencontre des impuretés tout à fait étrangères au lin, on n'indique pas le coefficient de pureté, mais on se contente de désigner la nature de la fraude.

5 Dosage de la matière grasse dans les substances alimentaires du bétail et dans le fromage. — 1° *Dosage de la matière grasse dans la farine de gluten, la poudre de viande ou les aliments composés qui en contiennent.* — 10 gr. de matière sont mis à cuire dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, avec 100 ou 200 cc. d'HCl à 10 p. 100 jusqu'à dissolution presque complète ; pour les farines, il est bon d'agiter souvent le mélange, afin d'empêcher que la matière adhère au fond du ballon. On peut tout aussi bien commencer la digestion au bain-marie et l'achever sur la flamme. Après refroidissement, on filtre sur un filtre mouillé, en s'aidant au besoin d'une pompe; on lave jusqu'à épuisement de la réaction acide, et l'on sèche le filtre avec son contenu à l'étuve pendant une heure; le résidu, détaché du filtre et broyé, ainsi que le filtre découpé en petits morceaux, sont dégraissés ensemble à l'éther pur et sec.

2° *Dosage de la graisse dans le fromage.* — (*a*) (Modification de la méthode Bondzynski). — 3 à 5 gr. de fromage sont introduits dans un matras avec 10 cc. d'HCl à 20-25 p. 100, et l'on fait bouillir doucement pendant une dizaine de minutes; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'éther de pétrole (bouillant à 50°-60°); on bouche avec un bouchon mouillé, et l'on agite; on laisse déposer jusqu'à complète séparation des liquides, et l'on dose la graisse dans une partie aliquote de l'éther de pétrole, par exemple 25 cc., par évaporation dans un matras taré.

(*b*) 3 gr. de fromage sont malaxés dans un mortier avec 5 cc. d'alcool à 90°-94° et introduits dans un petit flacon; on rince plusieurs fois le mortier avec de l'éther anhydre, sans dépasser 50 cc. de liquide total; on laisse digérer à froid environ pendant un quart d'heure; on filtre sur du papier épais dans un matras taré; on lave à l'éther, etc.

6. Analyse du beurre. — Pour pouvoir établir la pureté d'un beurre et souvent aussi pour pouvoir en établir la falsification, il est nécessaire de le comparer au beurre naturel de la même provenance. Il suffit, dans ce système, d'adopter, comme méthodes conventionnelles, celles qui permettent d'effectuer cette comparaison, et l'on peut limiter les essais au dosage de l'eau, à la détermination de l'indice de réfraction et de l'indice d'acides volatils et solubles.

Dans le cas le plus fréquent où l'on manque de moyens de comparaison, on doit compléter l'analyse par d'autres opérations : détermination de la température critique de dissolution dans l'alcool (indice Crismer); de l'indice de saponification (indice de Köttstorffer); de la densité à 100° (König); dosage des acides

gras insolubles et fixes (Hehner et Angell); examen microscopique; recherche des huiles végétales ; recherche de la graisse de coco, soit par les méthodes de Müntz, de Wauters ou de Polenske (dosage des acides volatils et insolubles), soit par celle de Wijsman et Reijst (détermination de l'indice argentique), soit par la méthode de Bömer (recherche de la phytostérine).

Dosage de l'eau. — Environ 50gr. de beurre sont chauffés jusqu'à commencement de fusion dans un flacon en verre à large col; on agite fortement jusqu'à ce que la matière à peu près liquide soit devenue homogène ; 10gr. de la matière homogène sont mélangés, à l'aide d'une baguette en verre, avec environ 20gr. de poudre de pierre ponce ; le tout est desséché dans l'étuve de Gay-Lussac, en agitant de temps en temps la matière avec une baguette. Il faut que la température dans l'étuve soit, autant que possible, exactement de 100° ; on pèse après trois quarts d'heure de chauffe, puis encore de demi heure en demi-heure ; on s'arrête dès qu'on constate une augmentation de poids, et l'on adopte le nombre fourni par l'avant-dernière pesée (1)

Détermination de l'indice de réfraction. — Le beurre fondu et filtré est observé au réfractomètre de Abbe-Zeiss, à environ 40°, en faisant passer par l'appareil un courant d'eau assez fort, afin que la température reste constante. La déviation observée est ramenée à 40° par le calcul ; la correction de la déviation est fixée à 0,55 par degré de chaleur à partir de 25°.

Détermination de l'indice d'acides volatils et solubles (procédé Reichert-Meissl modifié par Leffmann-Beam). — On pèse 5 gr. de la matière grasse du beurre dans un ballon d'environ 300cc.; on y ajoute 20cc. de glycérine pure à 30° B. et 2cc. d'une solution aqueuse à 50 p. 100 environ de soude caustique exempte de carbonate (2cc. de cette solution doivent neutraliser 30 à 35cc. de SO^4H^2 dont il est question plus loin) ; on chauffe rapidement, en agitant, jusqu'à ce que la saponification soit complète, ce qu'on reconnaît à la clarification instantanée qui se produit ; le savon est dissous dans 90cc. d'eau bouillante ; on ajoute 50cc. de SO^4H^2 dilué contenant 25cc. de SO^4H^2 concentré par litre, puis quelques fragments de pierre ponce ; on relie le ballon à un réfrigérant de Liebig de 50 centim. au moins de longueur par un dôme de distillation ne retenant pas les vapeurs condensées, et l'on distille pour obtenir 110cc.; ce résultat doit être atteint en 30 minutes environ depuis le moment où la première goutte du distillatum tombe dans le ballon récepteur ; le distillatum est mélangé par agitation et versé sur un filtre sec ; on recueille 100cc. du filtratum ; on titre l'acidité en présence de la phénol phtaléine, et l'on augmente le résultat d'un dixième.

(1) Voir aussi, pour le dosage de l'eau par le xylol, *Chemiker Zeitung*, 1906, n° 78, page 953.

Détermination de la température critique de dissolution dans l'alcool. — Dans un petit tube à essai de 1 centim. environ de diamètre sur 10 à 12 centim. de hauteur, on verse une quinzaine de gouttes (soit environ 1/2 cc.) de la matière grasse du beurre, épurée et bien limpide, puis un volume à peu près double d'alcool de densité 0.7967 à 15°5 (alcool à 99,1 p. 100 en poids), à vérifier avec la balance hydrostatique. Au moyen d'un bouchon de liège percé d'un trou, on assujettit, dans l'axe du tube, un thermomètre sensible à cuvette de mercure aussi petite que possible et à échelle sur verre opale, de façon que la cuvette soit entièrement submergée et ne touche en aucun point les parois du tube ; on chauffe doucement à la flamme le tube, en l'agitant de temps en temps dans le sens vertical, jusqu'au moment où le mélange des deux liquides est devenu homogène et limpide ; à ce moment, on retire la flamme ; on continue à agiter légèrement le tube, et, dès qu'on voit le mélange se troubler, on note la température.

Si le beurre est acide, il est nécessaire de le neutraliser au préalable en le traitant avec un peu de solution à 10 p. 100 de carbonate potassique et en le lavant à l'eau chaude, ou bien de majorer le nombre de degrés de température observé d'autant d'unités qu'il faut de cc. de potasse alcoolique N/20 pour neutraliser 2 cc. de beurre dissous dans 20 cc. d'alcool absolu.

Si l'alcool employé avait une densité autre que celle de 0.7967 à 15°5, il faudrait, pour chaque unité en plus ou en moins à la quatrième décimale, diminuer ou augmenter de 0°.186 la température critique observée.

Détermination de l'indice de saponification ou de Köttstorfer. — On pèse dans un petit ballon 2 gr. de beurre ; on y ajoute 25 cc. d'une solution alcoolique de potasse, préparée en dissolvant 3 à 5 gr. de potasse caustique dans quelques cc. d'eau et en portant à 100 cc. avec l'alcool absolu ; on chauffe au bain-marie jusqu'à saponification complète ; on titre l'excès d'alcali employé au moyen d'une solution N/10 d'HCl, en présence de la phénolphtaléine ; d'autre part, on titre avec la même liqueur 25 cc. de la solution alcoolique de potasse ; l'écart entre les deux résultats correspond à l'alcali fixé par le beurre. On évalue cette quantité d'alcali en milligr. de potasse absorbée pour 1 gr. de matière grasse du beurre, d'après la formule : $x = \frac{\text{c. c.} \times 0.028}{2}$.

Détermination de la densité à 100° (König). — La matière grasse du beurre, bien épurée au préalable, est mise dans un tube en verre avec un thermomètre de précision à degrés divisés en cinquièmes ; le tube est plongé dans un bain-marie approprié, jusqu'au niveau du beurre ; on chauffe, en agitant fréquemment la matière grasse à l'aide du thermomètre ; lorsque celui-ci indique une température maxima fixe, on la note ; on retire le ther-

momètre, et l'on plonge dans la matière grasse, avec précaution, après l'avoir préalablement chauffé dans l'étuve à eau, un densimètre ayant pour base 0° dans l'eau distillée à 15° et marquant de 0.859 à 0.868 sur une échelle suffisamment étendue pour que chaque degré y occupe une longueur minima de 5 millim. (chaque degré étant d'ailleurs subdivisé en cinquièmes); lorsque, au bout de 10 à 15 minutes, le densimètre est stable, on fait la lecture à la base du ménisque; enfin, la densité est ramenée à celle qu'aurait la matière grasse à 100°, en ajoutant ou retranchant 0.00064 pour 1 degré de température observée en moins ou en plus.

Dosage des acides gras insolubles et fixes (Hehner et Angell). — 5gr. de matière grasse du beurre, préalablement épurée, sont pesés dans une capsule de 11 à 12 centim. de diamètre; on y ajoute 10cc. d'une solution fraîchement préparée et limpide de potasse caustique à 20 p. 100 dans l'alcool à 70°; on chauffe au bain-marie à 85° environ, pendant une heure, en agitant de temps en temps; le résidu est dissous à chaud dans environ 100cc. d'eau, puis on y verse de l'HCl à 20 p. 100 jusqu'à réaction franchement acide; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide se soit éclairci et que les acides gras se soient rassemblés, fondus, à la surface; à partir de ce moment, on continue à chauffer encore pendant une demi-heure au moins; sur un filtre fait de papier lavé à l'acide, desséché au préalable à 100°, taré en même temps qu'un gobelet fermé de 6 à 7 centim. de diamètre et convenablement humecté, on lave les acides gras à l'eau bouillante; la capsule est aussi lavée à l'eau bouillante, et l'on ajoute aux acides le liquide gras ainsi obtenu; on lave jusqu'à ce que 100cc. d'eau de lavage, additionnés de phénolphtaléine, n'exigent plus, pour leur saturation, que 0cc.2 de soude décinormale; le lavage terminé, on laisse refroidir les acides gras jusqu'à solidification complète; le filtre est placé dans le gobelet avec lequel il a été taré; on le fait sécher à l'étuve à eau, à 99-100°, pendant une heure et demie; on pèse, puis on dessèche de nouveau pendant une demi-heure, et ainsi de suite jusqu'à poids constant.

Examen microscopique. — Cet examen se pratique à la lumière ordinaire et principalement à la lumière polarisée. La constatation, à la lumière ordinaire, de la présence de tissus musculaires, de vaisseaux sanguins, etc., trahit l'addition de matières grasses étrangères. A la lumière polarisée, les beurres falsifiés par certaines matières grasses présentent ordinairement des cristaux caractéristiques.

Recherche de l'huile de sésame. — 10cc. de la matière grasse du beurre sont agités, durant une demi-minute environ, dans un petit entonnoir cylindrique à décantation, avec 10cc. d'HCl (D = 1.125). Si, après repos, la couche acide inférieure n'est pas colorée en rouge, on la laisse écouler; on verse 5cc. de la graisse dans une petite éprouvette graduée; on ajoute quelques gouttes

(0 cc. 1) d'une solution alcoolique à 1 p. 100 de furfurol et 10 cc. d'HCl fumant (D = 1.19) ; on agite fortement pendant une demi-minute, et on laisse déposer pendant un instant. Si le beurre contient de l'huile de sésame, l'acide qui se sépare est coloré en rouge. Si, après repos, la couche acide inférieure est colorée en rouge, on laisse écouler cet acide; on ajoute de nouveau à la graisse 10 cc. d'HCl (D = 1.125) et l'on agite pendant une demi-minute; si l'acide qui se sépare est encore coloré en rouge, on renouvelle le traitement, et ainsi de suite, à plusieurs reprises, si c'est nécessaire, jusqu'à ce que l'acide passe incolore. L'opération se termine alors comme ci-devant. Pour l'élimination préalable de la matière colorante, on peut aussi, après avoir fait fondre la matière grasse, l'additionner de noir animal pur (lavé à l'acide), chauffer le mélange pendant quelques minutes à l'étuve, puis filtrer.

Recherche de l'huile de coton. — Dans un long tube à réaction, on verse quelques cc. de la matière grasse du beurre et des volumes égaux d'alcool amylique et de sulfure de carbone renfermant 1 p. 100 de soufre; on chauffe au bain-marie; la production plus ou moins rapide d'une teinte rose ou orangé plus ou moins intense révèle la présence de l'huile de coton en proportion plus ou moins grande. Si, au bout d'une demi-heure, aucune teinte ne s'est produite, on ajoute encore un peu de sulfure de carbone sulfuré, et l'on continue à chauffer.

Recherche de la graisse de coco par la détermination d'un indice d'acides volatils et insolubles (procédés Muntz, Wauters et Polenske) *et par la détermination de l'indice argentique* (Wijsman). — Ces méthodes feront ultérieurement l'objet d'une note complémentaire.

Recherche de la phytostérine (Bömer). — Cette méthode consiste à séparer les matières insaponifiables, puis à y rechercher la phytostérine par l'examen microscopique et par la détermination du point de fusion de l'acétate.

Séparation des matières insaponifiables. — On introduit 100 gr. de beurre dans un matras d'Erlenmeyer d'une capacité de 1 litre à 1 litre et demi; on fait fondre au bain-marie; on ajoute 200 cc. d'une solution alcoolique de potasse caustique (1 litre d'alcool à 70 p. 100 et 200 gr. de KHO), et l'on saponifie au bain d'eau bouillante après avoir surmonté le matras d'un réfrigérant à reflux; au commencement, on agite assez souvent et vivement, jusqu'à ce que le contenu du matras soit devenu parfaitement limpide; on continue à chauffer pendant une demi-heure à une heure, en agitant de temps en temps; on verse alors la solution chaude de savon dans un entonnoir à robinet d'une capacité d'environ 2 litres, dans lequel on a introduit au préalable 300 cc. d'eau, et l'on rince le matras avec 300 autres cc., qu'on introduit également dans l'entonnoir; lorsque la solution de savon est suf-

fisamment refroidie, on ajoute 800 cc. d'éther, et l'on agite vivement pendant une demi-minute à une minute. En quelques minutes, la solution éthérée se sépare parfaitement limpide; on décante la solution de savon; on filtre la solution éthérée dans un matras, et l'on distille après avoir ajouté un ou deux morceaux de pierre ponce; on agite la solution de savon encore deux ou trois fois avec 400 cc. d'éther dans l'entonnoir à robinet; on sépare la solution éthérée, et on l'introduit dans le matras qui a servi à distiller la première portion.

Après que tout l'éther a été distillé, il reste généralement un peu d'alcool, qu'on chasse en faisant passer un courant d'air par le matras, plongé dans l'eau bouillante; au résidu on ajoute 10 cc. de la solution de potasse, et l'on chauffe pendant 5 à 10 minutes au bain-marie, comme il a été indiqué ci-dessus, afin de saponifier les petites quantités de graisse qui pourraient encore s'y trouver. Le contenu du matras est alors introduit dans un petit entonnoir à robinet; on rince encore le matras avec 20 à 30 cc. d'eau; on ajoute 100 cc. d'éther, et l'on agite vivement. Cette extraction à l'éther est répétée deux fois. Après avoir décanté le liquide inférieur, on lave la solution éthérée trois fois avec 10 cc. d'eau, puis on la filtre dans un petit matras, et l'on distille lentement.

En plaçant ainsi le matras dans une étuve à eau bouillante, on obtient un résidu, le plus souvent cristallin, qui contient la cholestérine et, éventuellement, la phytostérine, à côté de petites quantités de matières colorantes, de substances résineuses et albuminoïdes.

La proportion de cholestérine existant dans les corps gras animaux varie de 0.2 à 1 p. 100; les huiles de foie seules paraissent en renfermer de plus grandes quantités. La proportion de phytostérine, dans les huiles et graisses végétales, est un peu plus grande que celle de la cholestérine dans les huiles et graisses animales.

Examen microscopique. — La matière insaponifiable est dissoute dans l'éther; on verse la solution éthérée dans une petite capsule de porcelaine, et on laisse l'éther s'évaporer spontanément; le résidu est séché au bain-marie, dissous dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu et abandonné à la cristallisation; en général, on obtient des cristaux bien définis, à moins que la proportion de matières résineuses et colorantes ne soit considérable.

Dans ce cas, on redissout dans l'alcool à 95° et l'on élimine les matières colorantes en traitant la solution chaude par le noir animal et en filtrant ensuite à chaud; le liquide filtré est évaporé à siccité; le résidu est repris par l'alcool absolu et remis à cristalliser; on prélève quelques cristaux, et on les examine au microscope. Si la cholestérine ou la phytostérine se trouvent seules, les cristaux ont une forme cristalline bien caractéristique.

Les cristaux de cholestérine se présentent en un magma de lamelles ou tablettes très minces, sur lesquelles on distingue souvent des angles rentrants. Ces tablettes paraissent rhombiques, mais elles appartiennent le plus probablement au système triclinique.

La phytostérine cristallise en aiguilles longues, groupées en touffes, en étoiles ou en grappes; ces cristaux appartiennent vraisemblablement au système monoclinique.

En cas de mélange de cholestérine et de phytostérine, l'examen microscopique ne semble pas donner toujours des résultats nets et certains.

Essai de l'acétate de phytostérine. — La solution alcoolique des cristaux est évaporée à siccité au bain-marie dans une capsule; le résidu (pour 100 gr. de corps gras) est additionné de 2 à 3 cc. d'anhydride acétique; la capsule est recouverte d'un verre de montre, et l'on chauffe sur une petite flamme pendant une minute jusqu'à l'ébullition; on enlève le verre de montre, et l'on évapore au bain-marie l'excès d'anhydride acétique; le résidu est dissous à chaud dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu; on ajoute encore quelques cc. d'alcool pour empêcher la solidification immédiate de la masse par refroidissement, et l'on abandonne à la cristallisation; lorsqu'un tiers ou la moitié de l'alcool s'est évaporé spontanément, les acétates cristallisent; on sépare les cristaux par filtration sur un petit filtre, et on les lave avec un peu d'alcool à 95°; on les redissout dans la capsule avec 5 à 10 cc. d'alcool; on fait recristalliser; on sépare de nouveau les cristaux par filtration, et, sur cette seconde récolte de cristaux, on procède à la détermination du point de fusion.

Les cristaux d'acétate de cholestérine fondent à 114°3-114°8; ceux d'acétate de phytostérine, obtenus avec différents corps gras, fondent de 125°,6 à 137°.

Si le point de fusion trouvé est supérieur à 116°-117°, on peut conclure à la présence de graisse végétale. Dans les cas douteux, il est bon de faire recristalliser une troisième fois les acétates. Si la première récolte de cristaux est fortement colorée par des matières étrangères, ce qui arrive fréquemment, il convient d'éliminer la plus grande partie de ces matières en pressant les cristaux entre des feuilles de papier à filtrer avant de les soumettre à la seconde cristallisation.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation et dosage des acides organiques dans dans les fruits et les légumes. — M. ALBAHARY. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 juin 1907). — La méthode que propose M. Albahary consiste à prendre un poids déterminé de la matière à analyser, qu'on dessèche à 100° à l'étuve jusqu'à poids constant; on connaît ainsi la quantité d'eau et de substances volatiles que contenait la matière fraîche; on pulvérise la matière sèche, qu'on introduit dans un appareil Soxhlet, et l'on épuise par le chloroforme, qui enlève les matières grasses, les matières colorantes et quelques alcaloïdes; on remplace le chloroforme par l'éther bien sec, et l'on fait une extraction à l'éther, qui dissout une grande partie des acides organiques libres; on fait enfin une extraction à l'alcool à 90°, qui dissout le restant des acides libres; on évapore les liqueurs éthérées et alcooliques; on reprend les résidus par une quantité d'eau suffisante pour obtenir 100cc. de solution, et l'on dose sur 10cc. l'acidité avec la soude normale; on a ainsi, exprimée en soude, en multipliant par 10, l'acidité due aux acides libres et contenue dans la quantité de matière analysée.

Il reste à doser l'acidité due aux acides existant à l'état de sels; après avoir été épuisée successivement par le chloroforme, l'éther et l'alcool, la matière est retirée de l'appareil Soxhlet et introduite dans un ballon muni d'un réfrigérant; on ajoute une quantité suffisante d'alcool additionné de 10 à 20cc. d'alcool saturé d'HCl; on chauffe au bain-marie; on filtre; on lave le résidu sur le filtre avec de l'alcool chaud jusqu'à disparition de la réaction acide; l'alcool de lavage est recueilli, ajouté au premier filtratum, neutralisé par l'ammoniaque, et la plus grande partie de l'alcool est distillée; on ajoute le résidu à la solution contenant les acides libres, préalablement neutralisée par l'ammoniaque; on précipite le tout par l'acétate de plomb; on filtre, et l'on traite le précipité par l'acide acétique dilué, en chauffant pendant une heure à 70°; le malate de plomb se dissout seul; on filtre; on neutralise le filtratum, et l'on ajoute 2 volumes d'alcool; le malate de plomb se précipite complètement; on filtre; on met l'acide malique en liberté, et on le dose soit comme sel de chaux, soit par titration.

On reprend le premier précipité, contenant les sels des acides oxalique, succinique, tartrique et citrique; on le délaie dans l'eau, et on le débarrasse du plomb par l'hydrogène sulfuré; on réduit le filtratum au bain-marie à un petit volume; on ajoute un peu d'acide acétique et enfin du chlorure de calcium; on abandonne

pendant 24 heures dans un endroit tiède; l'oxalate de chaux précipite; on filtre, et l'on dose l'acide oxalique.

Le filtratum est repris et additionné d'acétate de potasse et de 2 volumes d'alcool à 95°; au bout d'une heure, on filtre; on sèche et l'on pèse le tartrate de potasse qui a cristallisé.

Le filtratum, qui ne contient plus que les acides citrique et succinique, est divisé en deux parties égales; dans l'une, on précipite l'acide succinique à l'état de succinate de fer à l'aide de l'hydrate ferrique gélatineux; le citrate de fer reste en solution. L'autre partie du filtratum, après réduction au bain-marie à un petit volume, est additionnée de 3 volumes d'alcool et précipitée par l'acétate de baryum; il se forme un précipité composé de succinate et de citrate de baryum; on filtre; on lave le précipité; on le sèche et on le pèse; connaissant le poids du précipité de succinate et de citrate de baryum, d'une part, et le poids du succinate de fer obtenu précédemment, d'autre part, on peut calculer facilement la quantité de chacun des deux acides succinique et citrique.

Dosage de l'acétone dans l'urine. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1907). — On dose généralement l'acétone dans l'urine en utilisant la réaction de Legal; pour obtenir cette réaction, on ajoute à l'urine du nitroprussiate de soude et de la soude, et il se forme une coloration rouge, qui disparaît assez rapidement; on ajoute de l'acide acétique en excès, et une nouvelle coloration rouge apparaît. Or, cette réaction se produit non-seulement avec l'acétone, mais encore avec tous les corps qui renferment soit le groupement acétyl (CH^3CO), dont le carbonyle est, en outre, en relation avec H ou un noyau hydrocarboné, soit un dérivé de ce groupement par substitution carbonée dans le radical CH^3 et avec les mêmes relations de carbonyle qui viennent d'être indiquées. L'acide diacétique ($CH^3.CO.CH^2.CO.OH$) rentre dans cette catégorie, et M. Denigès estime que d'autres substances non volatiles peuvent s'y trouver également mélangées. Telles sont les raisons qui expliquent les écarts souvent considérables qu'on observe entre les chiffres des chimistes qui ont dosé l'acétone directement sur l'urine et ceux qui ont été obtenus en opérant sur le produit de la distillation de l'urine. Il y aurait donc intérêt, dans l'énoncé des résultats obtenus avec l'urine non distillée, de spécifier : *acétone et corps acétylés divers* (*exprimés en acétone*).

Le dosage de l'acétone proprement dite présente un intérêt tellement prépondérant qu'il est souvent indispensable de l'effectuer à part.

La plupart des méthodes de dosage de l'acétone sont basées sur la réaction de Lieben (formation de l'iodoforme au contact de l'iode en milieu alcalin); la détermination quantitative de l'acé-

tone mise en œuvre est faite soit en évaluant le poids de l'iodoforme formé, soit en mesurant volumétriquement, à l'état d'iodure d'argent, l'iode passé à l'état d'iodoforme, ce dernier étant transformé en iodure par la potasse, soit enfin en dosant volumétriquement, suivant Messinger, par l'hyposulfite de soude l'iode non fixé à l'état d'iodoforme. C'est ce procédé que préfère M. Denigès, et il a adopté le mode opératoire suivant :

Il prend 100cc. d'urine, qu'il introduit dans un ballon d'un litre environ avec 1/2cc. de SO^4H^2 ; il distille rapidement et recueille exactement 25 cc. de liquide ; il ajoute 20 cc. d'iode N/10 et 1 cc. de lessive de soude il agite, et, au bout de cinq minutes, il ajoute 1 cc. de SO^4H^2, de l'empois d'amidon et de l'hyposulfite de soude N/10 jusqu'à décoloration ; soit *a* le nombre de cc. de solution d'hyposulfite employés ; la proportion d'acétone pour un litre d'urine est donnée par l'expression :

$$(10 - a) \times 0\text{ gr.}011.$$

Cette proportion est en moyenne de 2 à 5 milligr. pour les urines normales.

Si la quantité trouvée est supérieure à 9 milligr., il est bon de diluer le distillatum à 50 ou 100 cc., et l'on prend 10 cc. de ce liquide dilué, qu'on porte à 25 cc., et l'on effectue le dosage comme précédemment.

On peut encore avoir recours à une méthode chronométrique qu'a fait connaître M. Denigès en 1899 et qui consiste à opérer de la manière suivante : on prend 2 cc. du produit de la distillation de l'urine, qu'on introduit dans un tube à essais avec 2 cc. de sulfate mercurique (5 gr. d'oxyde rouge de mercure, 20 cc. de SO^4H^2 et 100 cc. d'eau) ; on place le tube dans de l'eau maintenue à une ébullition continue, mais tranquille, et l'on mesure, avec un compteur chronométrique, le temps écoulé entre le moment de l'immersion et celui qui correspond à l'apparition brusque d'un trouble blanc dans le liquide du tube On se réfère alors au tableau suivant, qui indique, toutes corrections faites, la dose d'acétone par litre d'urine :

Temps en secondes	Acétone	Temps en secondes	Acétone
—	—	—	—
70	1 gr.	115	0gr.09
74	0,80	118	0gr.08
79	0,60	122	0gr.07
82	0,50	130	0gr.06
86	0,40	137	0gr.05
90	0,30	150	0gr.04
94	0,25	160	0gr.03
99	0,20	200	0gr.02
102	0,15	287	0gr.01
113	0,10	420	0gr.005

On voit qu'on peut ainsi déterminer jusqu'à 5 milligr. d'acétone par litre d'urine, en opérant sur 2 cc. d'un distillatum provenant de 8 cc. d'urine.

Modification à la réaction de la thalléioquinine. — M. ABENSOUR (Société de pharmacie de Paris, séance du 5 juin 1907). — On réalise très facilement cette réaction en opérant en milieu alcoolique et en liqueur neutre ou faiblement acide, et on la rend plus sensible en dissolvant la matière colorante verte dans le chloroforme; voici comment on opère : on prend 10 cc. de la liqueur à essayer, qu'on additionne d'eau de brome saturée jusqu'à disparition de la fluorescence; on ajoute à la solution un volume égal d'alcool et 1 ou 2 gouttes d'ammoniaque ; on obtient ainsi une coloration verte très brillante. Lorsque la solution est très diluée, on agite avec du chloroforme, qui dissout la matière colorante.

Si la quinine est à l'état de sel, on la dissout dans un peu d'alcool ; on additionne la solution de son volume d'eau, et l'on continue comme précédemment.

On peut, grâce à la modification suivante, retrouver la quinine dans des solutions n'en contenant pas plus de 1 milligr. pour un litre d'eau ; on utilise alors la réaction de l'érythroquinine. On prend 10 cc. de la liqueur aqueuse et faiblement acide à essayer (il est préférable, dans ce cas, de ne pas opérer en milieu alcoolique) ; on ajoute 1 goutte d'eau bromée saturée au 1/2, 1 goutte de solution de ferrocyanure de potassium au 1/10 et 1 goutte d'ammoniaque au 1/10; on agite avec le chloroforme, qui se sépare coloré en rose.

Les solutions plus concentrées donnent une coloration rouge très vive ; dans ce cas, il faut augmenter les proportions des réactifs.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage rapide du nickel dans l'acier. — M. G. T. DOUGHERTY (*Chemical News*, 1907, p. 268). — Un gr. de l'acier à analyser, réduit en petits copeaux, est dissous dans 15 cc. d'AzO^3H (D = 1.2) ; la solution obtenue est portée à l'ébullition pendant une minute, puis versée dans 270 cc. d'une solution chaude contenant 75 gr. de chlorure d'ammonium ; le liquide est exactement neutralisé par l'ammoniaque, refroidi, puis mélangé avec 50 cc. d'une solution d'ammoniaque (D = 0.9) ajoutée en une seule fois ; on porte au volume de 500 cc. et l'on filtre ; 250 cc. du

filtratum sont rendus acides au tournesol à l'aide d'HCl, et l'on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il y en ait au moins en excès 1 cc., mais pas davantage ; la fiole est immergée dans l'eau froide, et, lorsque son contenu est refroidi, on le traite par 5 cc. d'une solution de nitrate d'argent (0gr.100 dans 200 cc.) et ensuite par 5 cc. d'une solution à 2 p. 100 d'iodure de potassium ; on agite fortement le mélange, puis on le titre avec une solution de cyanure de potassium (12 gr. par lit.) récemment titrée avec une solution de nickel pur (2gr.004 dans 2 litres) jusqu'à ce que l'opalescence ait disparu ; on diminue de 0cc.2 les résultats obtenus, et la différence, multipliée par 2 et par le facteur propre au nickel et à la solution titrée, donne la teneur en nickel. Par exemple, un centimètre cube de la solution de cyanure fraîchement préparée est équivalent à 0gr.0025 de Ni.

L'oxyde ferrique précipité, séparé par le filtre dans la première opération décrite ci-dessus, doit être absolument exempt de nickel. Pour obtenir des résultats exacts, il est essentiel de neutraliser le liquide tandis qu'il est chaud et de le laisser refroidir avant la précipitation.

Aciers contenant du cuivre et du nickel. — Le cuivre réagissant aussi avec le cyanure de potassium, il faut l'éliminer lorsqu'il se trouve en présence du nickel. On opère dans ce cas comme suit : 1 gr. de l'acier est traité avec 20 cc. d'HCl (D = 1.10), et, lorsque la réaction est terminée, on ajoute 2cc.5 d'AzO^3H (D = 1.20) pour décomposer le carbure de nickel insoluble et oxyder le fer. La méthode décrite plus haut est appliquée jusqu'au point où l'on précipite le fer par l'ammoniaque et où l'on filtre le mélange. Lorsqu'il existe 1 p. 100 de cuivre, la coloration du filtratum est nettement bleue ; on ajoute à celui-ci, dont le volume est de 250 cc., un excès d'HCl (14 cc.), et le cuivre est précipité par H^2S, puis séparé par filtration et porté à l'ébullition pour chasser l'excès d'H^2S ou oxydé par le chlorate de potasse, puis additionné d'un excès d'ammoniaque, qui ne doit pas dépasser 1 cc. ; on refroidit, puis on détermine le nickel comme plus haut.

H. C.

Réaction microchimique du cuivre. — MM. MEEBURG et FILIPS (*Chemische Weekblad*). — D'après l'auteur, le chlorure de cæsium permet de caractériser 0milligr.0001 de cuivre ; il se produit des cristaux rouges en forme d'aiguilles ou de prismes hexagonaux constitués par un chlorure double de cuivre et de cæsium.

En augmentant la dose de chlorure de cæsium, on obtient des cristaux jaunes. qui deviennent rouges par addition d'un peu de chlorure de cuivre.

La présence du cobalt et du fer nuit à la netteté de la réaction ; le plomb et le bismuth n'exercent aucune influence.

Dosage du chrome par le permanganate de potassium. — H. BOLLENBACH (*Chemiker Zeit.*, 1907, p. 760). — L'auteur a remarqué que le permanganate de potasse, en solution chaude et acide, est décoloré par les sels de chrome. La réaction est la suivante :

$$6MnO^4K + 5(SO^4)^3Cr^2 + 3SO^4H^2 + 16H^2O = 10CrO^4H^2 + 6SO^4Mn + 3SO^4K^2 + 9SO^4H^2$$

Mais cette façon d'opérer ne peut pas être appliquée, parce que la réaction finale est difficile à saisir. En opérant en solution légèrement nitrique et en se débarrassant du chromate à mesure de sa formation, l'auteur a rendu cette méthode pratique. Pour se débarrasser du chrômate, on emploie du nitrate de plomb :

$$2CrO^4H^2 + (AzO^3)^2Pb = CrO^4Pb + 2AzO^3H$$

Le nitrate de plomb est ajouté au début du titrage.

L'équation :

$$2MnO^4K + (SO^4)^3Cr^2 + 4H^2O = 2CrO^4H^2 + SO^4K^2 + 2MnO^2 + 2SO^4H^2$$

montre que, pour l'oxydation de un Cr, il faut un MnO^4 et que 5 cc. de MnO^4K décinormal correspondent à 5 mill 2 de Cr. La solution de MnO^4K doit en contenir 5gr.2733 par litre. On titre celui-ci au moyen de l'oxalate de soude ou de l'acide oxalique ou de l'alun de chrome.

Mode opératoire. — Dans un becher de 400 à 500 cc., on ajoute 10 à 15 gr. d'AzO^3K, 2 à 5 gr. de $(AzO^3)^2Pb$ pur, 4 à 5 gr. de SO^4Ba et environ 100 cc. d'eau distillée et chaude ; on laisse tomber de la burette quelques gouttes de MnO^4K jusqu'à persistance de la coloration violette (il en faut environ 2 à 6 gouttes, ce qui dépend de la pureté des réactifs, et l'on tient compte de cette quantité à la fin de la réaction) ; on ajoute la solution de chrome, et l'on étend à environ 400 cc. La solution doit être très légèrement nitrique et ne pas contenir d'halogènes, ni d'autres substances réductrices.

Si la solution de chrome est à l'état de sulfate, il se précipite naturellement du SO^4Pb, qui, avec SO^4Ba, active le dépôt du précipité qui se forme pendant le titrage ; on porte le mélange à l'ébullition, et l'on ajoute MnO^4K en agitant fortement. La coloration violette disparait après quelques instants, tandis que MnO^2 et CrO^4Pb formés se déposent. On considère la réaction comme terminée lorsque la coloration du MnO^4K persiste au bain-marie pendant 15 à 30 minutes. La température du liquide pendant l'opération doit être de 90 à 100°. L'addition du SO^4Ba a encore l'avantage d'empêcher le MnO^2 formé de se déposer sur les parois du bécher. L. G.

Méthode pour la séparation qualitative et la recherche des ferrocyanures, ferricyanures et sulfocyanures. — MM. P. BROWNING et HOWARD E. PALMER (*Chemical News*, 1907, p. 7). — Cette méthode est basée sur les faits suivants :

1° Le ferrocyanure de potassium précipite les sels des terres rares : cérium, thorium, yttrium, zirconium, etc., tandis que les ferricyanures de ces mêmes éléments sont solubles.

2° Le meilleur précipitant de l'acide ferricyanhydrique paraît être le cadmium, tout au moins parmi les sels incolores.

3° Les sulfocyanures ne précipitent ni par les terres rares, ni par le cadmium.

La méthode recommandée par les auteurs est pratiquée comme suit :

La solution à essayer est préalablement diluée assez fortement et acidifiée légèrement avec l'acide acétique ou avec HCl, et additionnée d'un sel de thorium soluble jusqu'à complète précipitation, puis on filtre ; ce ferrocyanure de thorium, qui est extrêmement divisé, passe facilement au travers des filtres en papier ; pour éviter cet inconvénient, on ajoute au mélange de l'amiante en débris très petits.

La présence du ferrocyanure dans le précipité ci-dessus, peut être confirmé en décomposant celui-ci sur le filtre après lavages avec de la soude concentrée, en acidifiant le liquide clair avec HCl et en ajoutant du chlorure ferrique.

Le filtratum provenant de la précipitation du ferrocyanure de thorium est traité avec un sel soluble de cadmium jusqu'à complète précipitation, et, après addition d'amiante au mélange, on filtre et on lave le précipité.

La présence du ferricyanure peut être confirmée en traitant sur le filtre le ferricyanure de cadmium par la soude ou la potasse, en acidifiant la solution filtrée avec HCl et en ajoutant un sel ferreux.

Le filtratum provenant de la précipitation du ferricyanure de potassium est acidifié avec HCl et traité par le chlorure ferrique ; on obtient une coloration rouge foncé, s'il existe du ferrocyanure.

Cette méthode est extrêmement sensible et est particulièrement recommandée pour la recherche de petites quantités de ferrocyanure ou de ferricyanure dans chacun de ces sels.

H. C.

Méthode pour le dosage de la chaux caustique au moyen d'une solution de sucre.— M. JAMES HENDRICK (*The Analyst*, 1907, p. 320). — La chaux caustique est généralement dosée, dans les chaux calcinées, par titrage au moyen d'HCl ou d'AzO^3H en solution titrée, en employant comme indicateur soit la phtaléine du phénol, soit la phénacétoline. Dans le

cas de chaux commerciales, cette méthode n'est qu'approximative, car les impuretés qui accompagnent ces chaux modifient le point final de la réaction ; les impuretés qu'on rencontre généralement sont la magnésie, les phosphates de fer et d'alumine.

On dose quelquefois aussi la chaux caustique par différence, après avoir dosé toutes les impuretés et fait l'analyse complète de l'échantillon ; cette méthode, qui, en pratique, est relativement longue, donne des résultats erronés, surtout lorsque la chaux est accompagnée de matières siliceuses. Une autre méthode, quelquefois employée, consiste à traiter la substance par une solution de nitrate d'ammoniaque, mais ce procédé manque aussi d'exactitude, car le carbonate de chaux se dissout dans une certaine proportion dans le nitrate d'ammoniaque ; de plus, la méthode est assez longue, puisqu'il est impossible de déterminer la chaux caustique par volumétrie et qu'on est obligé de la précipiter par l'oxalate d'ammoniaque.

L'auteur emploie une solution de sucre comme dissolvant de la chaux caustique, et celle-ci peut être déterminée ensuite par un simple titrage alcalimétrique. Le mode opératoire auquel il a recours est le suivant :

Dans une fiole jaugée de 500 cc., on verse 10 cc. d'alcool ; 5 gr. de chaux pulvérisée sont pesés rapidement et transvasés dans la fiole ; celle-ci est remplie ensuite jusqu'au trait avec une solution de saccharose à 10 p. 100 ; on place la fiole sur un appareil à agiter, qu'on fait fonctionnner pendant quatre heures ; au bout de ce temps, on filtre rapidement et exactement 100 cc. de la solution, qu'on titre avec HCl en employant comme indicateur le méthyl-orange. Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec cette méthode comparativement avec le dosage direct de la chaux.

Chaux caustique		Chaux totale	Magnésie totale	Silice totale
par dosage direct	par la solution sucrée			
49.5 p. 100	48.8 p. 100	—	—	—
57.5 —	54.7 —	71.9 p. 100	1.6 p. 100	14 8 p. 100
67.2 —	66.0 —	76.5 —	5.5 —	5.5 —
75.5 —	75.5 —	—	—	—
79.1 —	78.3 —	—	—	—
84.9 —	82.4 —	88.0 —	5.1 —	2.4 —
86.8 —	85.2 —	90.1 —	2.2 —	1.2 —

Comme il est facile de s'en rendre compte, le dosage direct de la chaux donne des résultats beaucoup plus élevés que ceux donnés par la méthode au sucre.

Lorsque la chaux caustique est calculée par différence, après avoir fait une analyse complète de l'échantillon, les résultats obtenus sont toujours plus élevés que ceux donnés par la méthode au sucre, et généralement l'erreur est aussi grande que celle donnée par le dosage direct. Dans le cas de chaux très ordinaires, contenant un pourcentage considérable de silice, il n'est pas rare que la quantité de chaux caustique réelle, calculée d'après les données obtenues en procédant à une analyse complète, soit de 5 à 10 p. 100 plus élevée que celle obtenue par la méthode au sucre.

H. C.

Dosage volumétrique du mercure. — M. P. W. ROBERTSON (*Chemical News*, 1907, p. 253). — La solution du sel mercurique, laquelle doit ne pas contenir plus de 0 gr 04 de mercure et être exempte de chlorures, est mélangée avec 10 cc. d'une solution de sulfocyanure d'ammonium N/10 et avec un excès de solution de sulfate de zinc. Il se forme un précipité de sulfocyanure double de mercure et de zinc ($ZnHg(CAzS)^4$), qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave plusieurs fois avec une solution diluée de sulfate de zinc ; le filtratum est traité par 10 cc. d'une solution N/10 de nitrate d'argent, et l'excès d'argent est déterminé par une solution N/10 de sulfocyanure ; dans ces conditions, chaque centimètre cube de la solution de sulfocyanure employée est équivalent à 0gr.005 de mercure.

Un excès d'AzO^3H n'a aucune influence sur les résultats ; la méthode peut être employée avec les sels mercureux, la solution de ceux-ci étant préalablement bouillie avec AzO^3H, puis diluée à la concentration voulue H. C.

Réaction très sensible pour déceler le titane. — M. EDM. KUECHT (*Chemiker Zeit.*, 1907, p. 639). — L'auteur base sa méthode sur la réaction décolorante du trichlorure de titane sur certaines matières colorantes.

Il opère de la façon suivante :

On traite le produit dans un tube étroit par HCl étendu de son volume d'eau et du zinc, et l'on chauffe légèrement ; d'autre part, dans un autre tube, on prépare une solution aqueuse contenant environ 0gr 5 de sel de Seignette, et l'on colore cette solution au moyen d'une petite quantité d'indigotine. S'il y a du titane, la solution se décolore. Par cette réaction, on arrive à déceler 0gr.00004 de titane. Au lieu d'indigo, on peut employer une solution de bleu de méthylène, à laquelle il est inutile d'ajouter du sel de Seignette ; de cette façon, on arrive à trouver jusqu'à 0gr.00001 de titane.

L. G.

Caractérisation du plomb dans l'eau potable.— M. M. R. MOFFATT et H. SPIRO (*Chemiker Zeit.*, 1907, p. 639). La méthode est basée sur la coloration bleue que donnent les sels de plomb avec l'hématéine. Cette réaction ne se produit pas uniquement avec les sels de plomb ; les sels de zinc et de cuivre la donnent également, mais, comme les sels de ces deux derniers métaux se rencontrent rarement dans l'eau, les auteurs considèrent qu'on a à faire à un sel de plomb lorsqu'on obtient une coloration bleue avec l'hématéine. Suivant les auteurs, on doit opérer de la façon suivante : on prépare, d'abord, une solution d'hématéine en dissolvant 0gr.5 de cette substance dans un litre d'eau chaude. L'essai réussit très bien dans des tubes de 100 cc. ; on en prend un pour l'eau pure, un autre pour l'eau à essayer et un troisième contenant une quantité connue de sel de plomb ; on fait tomber dans chaque tube 1/2 à 1 cc. de la solution d'hématéine, et l'on agite ; après quelques instants, on peut se rendre compte de la quantité approximative du plomb suivant l'intensité de la coloration bleue. L'hématéine donne une coloration rouge avec l'eau exempte de plomb, tandis qu'en présence de la moindre trace de ce métal, on obtient une coloration bleue.

La réaction est tellement sensible qu'on peut déceler une partie de plomb dans 2.000.000 de parties d'eau.

Les auteurs font remarquer qu'il est nécessaire d'opérer avec une solution d'hématéine fraîchement préparée. L'eau qui sert à préparer la solution d'hématéine doit être d'abord essayée au point de vue du plomb. L. G.

Dosage de petites quantités de plomb dans l'eau. — M. KLUT (*Pharmaceutische Zeitung*, 1907, p. 534). — Pour rechercher de petites quantités de plomb dans l'eau, on prend 4 à 5 litres d'eau, qu'on additionne d'un mélange récent de 25 cc. d'acide acétique avec 500 cc. d'une solution de monosulfure de sodium contenant 8 gr. de ce sel ; le liquide, dans lequel il s'est formé du sulfure de plomb, est additionné de 100 gr. d'azotate de sodium, puis agité avec 2 gr. d'amiante en fibres courtes, qui fixe le sulfure de plomb ; on recueille l'amiante sur un entonnoir dont la douille est garnie d'amiante ; on transforme le sulfure de plomb en sulfate à l'aide d'eau oxygénée additionnée d'un peu d'AzO^3H ; on dissout le sulfate de plomb à l'aide d'une solution chaude d'acétate de sodium au 1/4 ; on transforme le sulfate de plomb dissous en peroxyde à l'aide de l'eau de brome ; ce dernier, arrosé avec une solution d'iodure de potassium et d'acétate de sodium acidulé par l'acide acétique, met en liberté une quantité correspondante d'iode; on ajoute alors une quantité déterminée d'hyposulfite de soude en excès, et cet excès est dosé à l'aide d'une solution titrée d'iode.

A 253,70 d'iode correspondent 206 de plomb.

Eau oxygénée ; sa conservation. — M. W. HENRICI (*Pharm. Journ.*, 1907, t. I, p. 41. — L'addition de petites quantités de dérivés amidés, tels que acétamide, acétimide, etc., rend stables les solutions acidulées d'eau oxygénée.

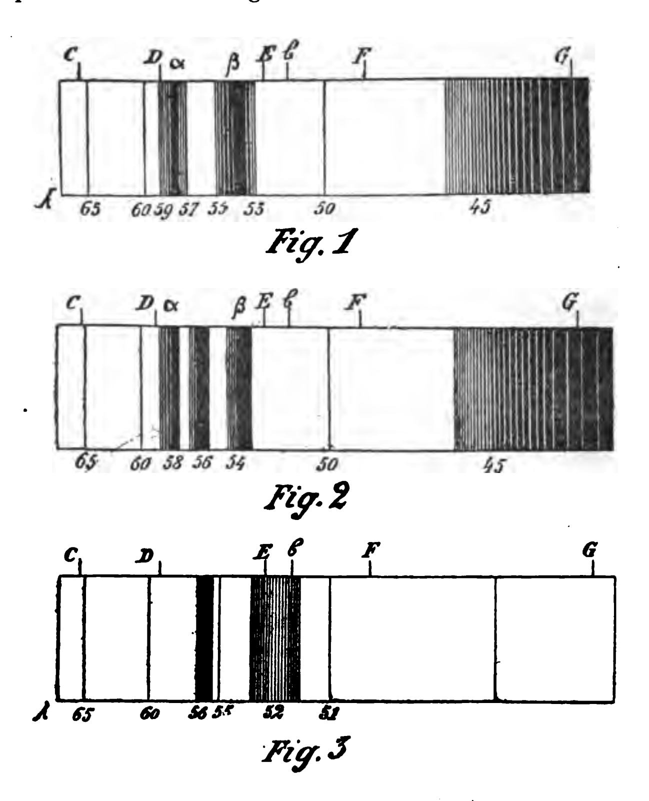
Une solution de 3 p. 100 d'eau oxygénée contenant 0,75 p. 100 de SO^4H^2, à laquelle on ajoute 0gr.05 p. 100 de phénacétine, ne perd que très peu d'oxygène. Une solution témoin, sans phénacétine, perdait 40 p. 100, tandis que celle avec la phénacétine ne perdait que 8 p. 100.

Analyse de la céruse. — MM. DAVIS et KLEIN (*Pharmaceutical Journal*, 1907, I, p. 837). — Dans la céruse broyée à l'huile, on ne peut pas extraire complètement le corps gras ; il en reste 0,3 p. 100 ; ce résidu cause une erreur dans le dosage de l'eau et de CO^2, erreur qui peut aller jusqu'à 1 p. 100. Une autre erreur provient de ce que la céruse, au contact de l'huile, se modifie à la longue. A. D.

L'acide succinique comme type dans l'acidimétrie. — MM. PHELS et HUBBARD (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1907). — Les essais ont démontré que l'acide succinique pur est un produit irréprochable pour la préparation de solutions normales types. Pour cet usage, on fait recristalliser l'acide succinique du commerce de sa solution dans l'eau bouillante après addition d'un peu d'AzO^3H. On peut aussi faire bouillir dans l'eau l'anhydride purifié par cristallisation dans l'alcool ; par refroidissement, on obtient de l'acide succinique pur. Le produit, desséché dans l'air sec jusqu'à poids constant, se conserve sans altération dans un exsiccateur à SO^4H^2.

L'hémoglobine pour caractériser spectroscopiquement les aldéhydes et pour les différencier d'avec les acétones. — M. BRUYLANTS (*Annales de pharmacie de Louvain* d'août 1907). — Les aldéhydes et les acétones présentent entre elles une grande analogie, et il est quelquefois difficile de les caractériser. On peut y parvenir en recourant à l'analyse spectrale et en employant l'hémoglobine comme réactif. Une solution à 4 p. 100 de sang défibriné présente au spectroscope les deux bandes α et β caractéristiques de l'hémoglobine oxygénée (fig. 1), situées dans le jaune et dans le vert cyané et séparées par une plaque jaune-verdâtre. Si l'on y ajoute une très petite quantité d'une aldéhyde quelconque et quelques gouttes de sulfure ammonique jaune, il se produit un changement : on voit apparaître une troisième bande, qui est située entre les deux premières et qui, d'abord très faible, augmente rapidement d'intensité ; on peut observer à un certain moment de la réaction trois bandes d'égale intensité (fig. 2).

Enfin, la bande α de l'hémoglobine oxygénée disparaît ; la bande β semble se déplacer vers la droite ; on a ainsi un spectre d'absorption constitué de deux bandes, l'une très énergique à gauche, l'autre très faible à droite (fig. 3). Ce spectre est caractéristique de l'hémochromogène.



Les composés possédant le chaînon aldéhydique réagissent généralement de la même façon sur l'hémoglobine ; il n'y a d'exception que pour quelques aldéhydes complexes, telles que les aldohexoses et les aldopentoses, dans la série grasse, et quelques aldéhydes phénoliques dans la série aromatique.

Les polymères sont également sans action sur l'hémoglobine.

Quant aux acétones, elles ne donnent aucune réaction spectroscopique : en ajoutant de l'acétone et du sulfure ammonique à la solution de sang défibriné, le spectre de l'hémoglobine oxygénée se modifie pour devenir celui de l'hémoglobine réduite, qui consiste en une bande unique, appelée bande de Stokes.

M. Bruylants se propose d'indiquer le moyen de doser de cette façon les aldéhydes dans les huiles volatiles.

Nouvelle réaction caractéristique de l'adrénaline. — MM. Al. GUNN et E. J. HARISSON (*Pharmaceutical Journal*, 1907).— Les auteurs ont constaté que l'adrénaline ou ses succédanés donnent, en présence de la soude caustique, une coloration rouge-brun, accompagnée d'une odeur analogue à celle de la phosphamine. Ces essais ont été faits sur des produits ne renfermant aucune trace de phosphore.

Pour obtenir la réaction, on introduit dans une petite capsule en porcelaine une très petite quantité d'adrénaline sèche ou quelques gouttes de solution au 1/1000, puis quelques gouttes de soude à 10 p. 100 ; le mélange se colore en brun-rouge, et, après quelques secondes, on perçoit l'odeur en question. Cette odeur persiste pendant plusieurs jours. Si l'on chauffe, l'odeur disparaît et reparaît par refroidissement. L'adrénaline synthétique donne la même réaction. La réaction est à peine sensible avec le carbonate sodique.

Recherche du baume de gurjum dans le baume de copahu. — MM. VANDERKLED et LYNCH (*American Journ. of pharmacy*, 1907, p. 371). — Dissoudre trois ou quatre gouttes de copahu dans 3 cc. d'acide acétique cristallisable ; ajouter une goutte de solution récente d'azotate de soude à 10 p. 100 et verser le mélange sur 2 cc. de SO^4H^2 concentré ; une coloration violette indique la présence du baume de gurjum. A. D.

Essai de la graisse de laine. — M. UTZ (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1907, p. 426). — L'auteur a essayé des graisses de laine pure et une graisse brute ; il a obtenu les résultats suivants :

	Graisses pures.	Graisse brute.
Densité à 15 degrés	0,9322 à 0,9442	
Point de fusion	35°5 à 37°1	38°5
Point de solidification	37°5 à 40°	
Teneur en eau	0,32 à 0,51 p. 100	0,56 p. 100
Cendres	Traces	0,30 p. 100
Indice d'acidité	0,28 à 0,70	10,65
— de saponification	84,24 à 98,28	146,02
— d'iode	15,32 à 17,61	23,69
— de Reichert-Meissl	4,68 à 6,88	5,91
— de réfraction	1,4781 à 1,4822	1,4786

Aucun des échantillons examinés ne contenait de glycérine.

L'aspirine pour déceler la présence du bicarbonate de soude dans le lait. — M. LELLI (*Chemiker Zeit.*, 1907, n° 12). — On peut se servir de l'aspirine pour déceler la présence du bicarbonate de soude dans le lait ; pour cela, on prend 10 cc. de lait, qu'on additionne d'un égal volume d'eau ; on ajoute 1 cc. d'une solution alcoolique saturée d'aspirine ; on

chauffe pendant 10 à 20 minutes au bain-marie à 60°; on filtre, et l'on ajoute 10 gouttes de perchlorure de fer à 10 p. 100; si le lait contient du bicarbonate de soude, il se produit un précipité rouge-jaunâtre. Lorsque le lait contient moins de 0gr.50 de bicarbonate de soude p. 100, il faut prolonger le séjour du mélange au bain-marie.

Acide salicylique. — M. O. CARLETTI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1907, p. 421). — On peut déceler dans l'acide salicylique et dans les salicylates minéraux la présence de l'acide phénique par la méthode suivante : triturer au mortier 0gr.25 d'acide salicylique avec 5cc. d'eau. Le mélange étant versé dans un verre, ajouter deux gouttes de solution alcoolique de furfurol à 2 p. 100, puis, après agitation, 2 à 3cc. de SO^4H^2 pur. Il faut avoir soin de ne pas mélanger les liquides. En présence d'acide phénique, on observe à la zone de séparation un anneau jaune devenant plus ou moins rapidement bleu foncé. Cette réaction permet de retrouver 0,00005 de phénol. A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour la recherche des antiseptiques et des édulcorants dans les boissons et denrées alimentaires.

Les principaux antiseptiques qu'on peut rencontrer à l'état pur ou à l'état de sel, ou à l'état de combinaison dans les aliments liquides ou solides sont les suivants : acide sulfureux et sulfites, fluorures, fluoborates, chromates alcalins, acide borique, acide salicylique, acide benzoïque, dérivés du naphtol, formol et dérivés.

Comme édulcorants, on peut avoir à rechercher la saccharine, la sucramine, la dulcine et la glucine.

§ 1. — Recherche des antiseptiques.

Acide sulfureux.

L'acide sulfureux et les sulfites alcalins, principalement les bisulfites, sont souvent employés pour la conservation des liquides ou des substances fermentescibles. On pourra, pour la recherche et le dosage de l'anhydride sulfureux, se conformer à la méthode indiquée pour le vin.

D'une manière générale, on peut employer le procédé suivant :

Analyse quantitative. — Pour rechercher l'acide sulfureux, on fait passer dans les liquides, légèrement acidifiés par un peu d'HCl, un courant d'hydrogène, et l'on recueille les gaz dans une solution très diluée d'iodure de potassium iodurée. L'entraînement de

l'acide sulfureux peut être activé en chauffant légèrement. Si la proportion est assez grande, on constate une décoloration de l'iode ; dans tous les cas, que cette décoloration se produise ou non, on reconnaît la présence de l'acide sulfureux en ajoutant dans la liqueur quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum, qui donne un précipité de sulfate de baryum par la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Dosage. — En opérant de la sorte et en prolongeant l'opération assez longtemps pour que les gaz qui se dégagent ne réagissent plus sur l'iodure de potassium iodoré, ce qu'on vérifiera en changeant le tube abducteur et le réactif, on pourra doser à l'état de sulfate de baryum l'acide sulfurique formé et en déduire la proportion de l'acide sulfureux. Une partie de sulfate de baryte correspond à 0,275 d'anhydride sulfureux.

Fluorures.

Les composés du fluor doivent être recherchés dans la plupart des matières alimentaires, boissons, sirops, confitures, conserves, beurres, graisses, etc.

Pour rechercher les fluorures et les fluoborates, on calcine en présence de la chaux les résidus de l'évaporation du vin, de la bière, etc., ou des liquides de digestion s'il s'agit d'une substance solide ; s'il s'agit de beurre ou d'un matière grasse analogue, on le fera fondre doucement ; on prélèvera avec un tube étiré le liquide aqueux, trouble, séparé à la partie inférieure, et, après l'avoir évaporé à siccité, en présence d'un peu de chaux, on calcinera le résidu.

Si la substance alimentaire a été additionnée d'un fluorure simple, tel que le fluorure d'ammonium, d'un fluoborate ou d'un fluosilicate, les cendres obtenues contiendront le fluor à l'état de fluorure de calcium ; en outre, dans les deux derniers cas, elles renfermeront du borate ou du silicate de chaux.

On traite ensuite les cendres en les chauffant pendant dix minutes au bain marie avec un peu d'eau acidulée par l'acide acétique (environ 5 p. 100), qui dissout le borate de chaux s'il s'en trouve. La solution acétique est ensuite évaporée à siccité, après neutralisation, et l'acide borique est recherché dans le résidu comme il est dit plus loin.

Le résidu insoluble est desséché par calcination et introduit avec un peu de silice précipitée, ou mieux de silicate de chaux, dans un petit creuset ; on humecte avec un peu de SO^4H^2 concentré, puis on recouvre le creuset avec une plaque de verre sur la face inférieure de laquelle on a préalablement déposé, au moyen d'un agitateur, une gouttelette d'eau. Dans le cas où la cendre renferme un composé fluoré, on voit apparaître, après quelques instants, une auréole de silice sur les bords de la gouttelette d'eau. La réaction se produit sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

Chromates alcalins.

La recherche des chromates se fait dans les cendres, qui sont colorées en jaune pour des doses d'acide chromique supérieures à 1/100.000.

Pour les doses plus faibles, on peut opérer de la manière suivante : on évapore le liquide à analyser, et l'on fait une incinération du

résidu dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'on ait des cendres blanches. Après refroidissement, on arrose celles-ci avec quelques cc. d'eau distillée, et l'on verse le tout sur un filtre. Le liquide, complètement incolore dans le cas ordinaire, est coloré en jaune, s'il y a des chromates.

Le chrome est caractérisé au moyen de la réaction de Barreswil : on acidule le liquide contenu dans un tube à essai avec quelques gouttes de SO^4H^2, puis on fait tomber dans le tube deux ou trois gouttes d'eau oxygénée, et l'on agite avec un peu d'éther dilué, qui dissout l'acide perchromique et forme à la partie supérieure une couche colorée en bleu.

Acide borique.

L'acide borique est fréquemment ajouté dans les aliments, notamment dans les beurres et les viandes. On le recherche par le procédé suivant :

La substance est incinérée jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé ; s'il s'agit d'un vin, on opère sur un volume constant de 25 cc. L'acide borique qu'on peut rencontrer dans les matières alimentaires se trouve généralement en présence d'une quantité de bases alcalines et terreuses assez grande pour que les pertes par volatilisation soient négligeables. S'il n'en était pas ainsi, il suffirait d'ajouter une trace de carbonate alcalin.

Dans le cas d'une matière grasse, telle que le beurre, au lieu d'incinérer la substance, il sera préférable de la faire fondre et de l'épuiser par de l'eau tiède contenant un ou deux centigr. de carbonate de soude ; l'eau sera ensuite évaporée et le résidu calciné légèrement.

Les cendres sont traitées par des volumes déterminés de SO^4H^2 et d'alcool méthylique. 1 cc. de SO^4H^2 suffit pour humecter les cendres de 25 cc. de vin On égoutte dans un petit ballon le liquide qui peut en être séparé, et on lave le fond du vase avec 3 cc. d'alcool méthylique ajoutés en deux ou trois fois, en réunissant dans le ballon ces portions successives. On bouche aussitôt le ballon, et on l'adapte à un réfrigérant ; on chauffe le mélange jusqu'à apparition des vapeurs blanches de SO^4H^2, et l'on enflamme de suite le liquide distillé, recueilli en évitant une évaporation partielle, après l'avoir transvasé dans une petite soucoupe. La flamme, surtout lorsqu'on l'observe en se plaçant devant un fond noir et en évitant une lumière trop intense, est déjà très nettement colorée en vert, principalement au début, par une quantité d'acide borique ne dépassant pas un dixième de milligramme.

Acide salicylique.

La recherche de l'acide salicylique se fait au moyen du perchlorure de fer, qui donne une coloration violette et très nette avec des traces excessivement faibles d'acide salicylique. La solution de perchlorure de fer doit être rigoureusement neutre, car il suffit de traces d'acides minéraux pour empêcher la réaction de se produire ; aussi doit-elle être très étendue, parce que la solution concentrée contient souvent des traces d'HCl. Elle doit être préparée au moment de l'emploi, en diluant une solution de perchlorure de fer aussi neutre que possible,

jusqu'à ce que sa coloration soit à peine sensible. L'addition de perchlorure de fer doit se faire avec précaution, un excès de réactif faisant disparaître la coloration.

La recherche de l'acide salicylique ne se fait qu'après une extraction préalable, qui varie selon la substance qui le renferme.

S'il s'agit d'un produit liquide renfermant peu de tannin, on acidule par HCl ou SO^4H^2, et l'on agite avec de la benzine dans une petite boule à décantation. Si le produit contient du tannin, on l'élimine par addition ménagée d'acétate neutre de plomb, qui laisse la liqueur légèrement acide.

La recherche de l'acide salicylique dans le lait doit se faire en caillant préalablement celui-ci par l'acide acétique et en épuisant par la benzine les liquides filtrés et acidulés.

Les corps gras, beurre, margarine, graisse alimentaire, sont fondus, agités avec de l'eau alcalinisée par le bicarbonate de sodium, de façon à transformer l'acide salicylique en sel alcalin. Après séparation de l'eau, on acidifie, et l'on traite par la benzine.

Les substances solides, viande, saucisson, etc., sont préalablement hachées et mises en contact avec de l'eau alcalinisée. L'extraction à la benzine se fait ensuite comme précédemment.

Dans toutes ces manipulations, il faut avoir soin d'éviter la formation d'une émulsion plus ou moins gênante ; pour cela, il faut avoir soin d'agiter doucement le liquide avec la benzine. On évite toute émulsion en faisant couler les deux couches des liquides dans un tube de 2 à 3 centimètres de diamètre sur 20 à 30 centimètres de longueur, qu'on fait tourner horizontalement autour de son axe.

L'acide salicylique étant ainsi extrait au moyen de la benzine, il suffit, pour reconnaître sa présence, d'agiter la solution benzénique, amenée par concentration à environ 20 cc., dans un tube à essai avec 5 cc. de la solution étendue de perchlorure de fer.

Acide benzoïque.

A cause de la faible solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau froide, on est obligé de l'extraire des aliments où on le recherche au moyen de l'alcool, de l'éther ou d'une eau alcaline. Lorsqu'on fait usage d'alcool ou d'éther, on évapore le solvant (recherche de l'odeur, sublimation sur une fraction du résidu et détermination du point de fusion, si possible), et l'on reprend le résidu par l'eau chaude.

Recherche par la formation du benzoate de fer. — Le liquide, exactement neutralisé, est additionné de perchlorure de fer, qui donne un précipité caractéristique.

Recherche par la formation d'acide métadinitrobenzoïque. — Le résidu, chauffé avec l'acide sulfurique (acide sulfobenzoïque) et avec quelques gouttes de nitrate de potassium, donne l'acide métadinitrobenzoïque ; la sursaturation de cet acide par l'ammoniaque produit une coloration jaune, qui devient rouge en présence du sulfure d'ammonium (acide ammonium-métadiamidobenzoïque).

Abrastol et dérivés du naphtol β.

L'abrastol est le sel de calcium du sulfate acide de naphtyle β $(C^{10}H^7O\ SO^3)^2Ca$.

On extrait l'antiseptique du liquide où il a été introduit au moyen d'un épuisement par l'éther acétique, ou mieux par l'alcool amylique, après avoir, s'il s'agit d'un vin, rendu la réaction légèrement alcaline, afin d'éviter la dissolution d'une partie de la matière colorante du vin dans l'alcool amylique.

On agite doucement, pour éviter de produire une émulsion, pendant une à deux minutes, 50 cc. de vin, alcalinisé par quelques gouttes d'ammoniaque, avec environ 10 cc. d'alcool amylique, et on laisse reposer pendant quelques instants; si la séparation de l'alcool amylique ne se fait pas nettement, on l'obtient rapidement en ajoutant quelques gouttes d'alcool et en agitant légèrement.

On décante l'alcool amylique; on le filtre, s'il n'est pas bien limpide, et on l'évapore au bain-marie dans une petite capsule. L'abrastol reste comme résidu, plus ou moins mélangé de matières étrangères, dont la présence ne gêne pas la réaction. On verse sur ce résidu 1 cc. d'AzO^3H étendu de son volume d'eau, en ayant soin d'en humecter toutes les parties; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide soit réduit de moitié environ; on transvase dans un tube à essai, et l'on ajoute environ 1 cc. d'eau, avec laquelle on lave d'abord la capsule.

L'action d'AzO^3H a déterminé la production d'un composé nitré qui colore l'eau en jaune. En réduisant ce composé nitré, on obtient une substance colorante rouge.

Pour opérer la réduction, on introduit dans le tube à essai environ 0gr.2 de sulfate ferreux et, après dissolution, de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, goutte à goutte, jusqu'à production d'un précipité permanent. On ajoute enfin 5 cc. d'alcool pour précipiter des matières jaunes et le sel ferrique, et quelques gouttes de SO^4H^2; on agite; on laisse reposer et l'on filtre.

Les vins purs donnent ainsi un liquide incolore ou légèrement jaunâtre; les vins contenant de l'abrastol donnent un liquide plus ou moins rouge, suivant la proportion de cet antiseptique. La coloration est sensible avec des vins ne contenant que 0gr.01 à 0gr.015 d'abrastol.

En présence de l'acide salicylique, le procédé précédent pourrait donner une réaction colorée présentant une certaine analogie avec celle de l'abrastol; mais la coloration est orangé au lieu d'être rouge, et la réaction est beaucoup moins sensible. On n'obtient qu'une teinte à peine marquée avec un vin contenant 0gr.1 d'acide salicylique par litre; on peut, du reste, distinguer ce dernier en ajoutant une goutte de perchlorure de fer très étendu sur le résidu de l'alcool amylique. Avec l'acide salicylique, on obtient une coloration violette persistant à l'ébullition; avec l'abrastol, il se produit une coloration bleue qui disparaît à chaud. Si les deux antiseptiques se trouvaient réunis, l'acide salicylique n'existerait du reste jamais en quantité assez grande pour empêcher de caractériser la présence de l'abrastol.

La réaction est complètement masquée, lorsqu'on se trouve en présence de la fuchsine S, de la safranine et de l'orangé II; elle l'est plus ou moins par les éosines, l'orangé, les jaunes de naphtol, la citronine, le bleu de méthylène et le bleu alcalin; mais il est facile d'éliminer ces matières colorantes; si l'alcool amylique est coloré après le traitement de la substance alimentaire, il suffit, l'évaporation terminée, de reprendre le résidu par l'acide acétique très dilué, ou, dans le

cas du bleu alcalin, par de l'ammoniaque étendue d'eau, et d'évaporer de nouveau à siccité sur un mouchet de laine blanche. En reprenant par l'eau, on dissout l'abrastol seul, et l'on termine comme en l'absence de matière colorante.

Le même traitement permettra de caractériser la présence du naphtol β et de ses dérivés.

Aldéhyde formique.

L'aldéhyde formique est surtout utilisée pour la conservation du lait, mais on peut aussi la trouver dans d'autres aliments et boissons, comme les viandes, les fruits conservés et le cidre. On la recherche par les réactifs suivants, qui fournissent directement des colorations.

Recherche par la phloroglucine. — On fait usage d'une solution de phloroglucine complètement incolore à 1 gr. par litre, et d'une solution à 10 p. 100 de NaOH On verse dans un tube à essai 5 cc. environ de lait, et 2 à 3 cc. de la solution de phloroglucine ; on agite, puis on ajoute 1 à 2 cc. de la solution alcaline

Quand le lait est pur, le mélange prend une teinte blanc-verdâtre et devient semi-transparent ; si le lait est additionné de formol, il se développe une coloration rose-saumon, fugace, qui disparaît au bout de quelques minutes La coloration est très vive avec du lait formolé à la dose de 1/100000 ; elle est encore nette à 1/500000 ; on peut encore la percevoir au millionième, par comparaison avec un lait pur.

Recherche par le phénol. — On distille environ 100 cc. de lait, et l'on recueille 20 à 25 cc. de liquide. Au distillatum, on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse très diluée de phénol, et l'on verse SO^4H^2 concentré de telle façon que les deux liquides se mélangent aussi peu que possible. En présence de la formaldéhyde, il se produit un anneau rouge carmin au contact des deux liquides.

Recherche par le perchlorure de fer. — Le lait formolé, traité par son volume de SO^4H^2 et quelques gouttes de perchlorure de fer, développe, surtout à chaud, une magnifique coloration violette.

Cette réaction est très sensible et permet facilement de reconnaître le lait formolé à la dose de 1/100000.

Les réactions qui précèdent étant communes à plusieurs aldéhydes, on caractérise l'aldéhyde formique par le procédé suivant :

Procédé Trillat. — Ce procédé consiste à combiner l'aldéhyde formique avec la diméthylaniline et à oxyder la base ainsi obtenue par le bioxyde de plomb ; on obtient une coloration bleue, stable à l'ébullition et correspondant à une réaction nettement définie. La diméthylaniline doit être rigoureusement rectifiée (point d'ébullition 192°). On la conserve dans des flacons bouchés à l'abri de l'air et de la lumière.

On distille 100 cc. du liquide contenant le formol, de manière à obtenir environ 25 cc. de liquide distillé. Celui-ci est additionné d'un demi cc. de diméthylaniline et de 5 cc. de SO^4H^2 à 1 p. 100, dans un petit flacon qu'on bouche et qu'on place sur un bain-marie à une température d'environ 50°. Après une heure de chauffage, la condensation est terminée ; on verse le contenu du flacon dans un ballon d'un demi-litre. On étend à environ 100 cc., et l'on alcalinise forte-

ment avec 5 cc. de lessive de soude. On relie le ballon, d'une part, avec un récipient contenant de l'eau, et, d'autre part, avec un réfrigérant incliné ; on chauffe le ballon, et, l'on fait passer en même temps un violent courant de vapeur d'eau. de manière à chasser complètement la diméthylaniline, ce qu'on reconnaît lorsqu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses (durée du passage de la vapeur environ dix minutes).

La base résultant de la combinaison de la diméthynaniline et du formol reste dans le résidu. Il suffit, pour une recherche qualitative, d'aciduler le liquide avec l'acide acétique, d'en prélever quelques cc. et d'ajouter une trace de bioxyde de plomb en suspension dans l'eau (2 à 3 gr. en suspension dans 100 cc. d'eau) pour voir apparaître à l'ébullition la coloration bleue, caractéristique de l'hydrol, qui disparaît à froid et reparaît à chaud.

Pour doser la formaldéhyde, on opère sur la totalité du liquide alcalin, qu'on traite par l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient les cristaux de tétraméthyldiamidodiphénylméthane, du poids desquels on déduit celui de l'aldéhyde formique : $CH^2 (C^6H^4Az.2CH^3)^2$.

Recherche de la formaldéhyde polymérisée. — La formaldéhyde peut se rencontrer dans les aliments à l'état polymérisé, soit qu'on l'ait ajoutée à cet état, soit que la polymérisation se soit produite spontanément. Dans ce cas, par suite de son insolubilité complète dans l'eau, les réactions colorées donnent souvent un résultat négatif. On devra, dans ce cas, avoir recours au procédé à la diméthylaniline, qui dépolymérise le trioxyméthylène.

§ 2. — RECHERCHE DES ÉDULCORANTS.

Saccharine.

La saccharine (sulfimide benzoïque $C^6H^4.SO^2.CO.AzH$), est couramment utilisée dans les aliments liquides ou solides, non comme édulcorant, mais comme antiseptique.

Le produit ou le liquide provenant d'un épuisement par l'eau ou l'alcool est évaporé ou soumis à la distillation, pour en séparer l'alcool ; on ajoute ensuite un excès d'acétate neutre de plomb en milieu acide (si le liquide n'est pas suffisamment acide, on ajoute 1 p. 100 d'acide acétique cristallisable). L'excès de plomb est séparé de la solution par précipitation à l'aide d'un excès de SO^4H^2 ; on filtre ensuite.

La solution acide ainsi obtenue est épuisée à trois reprises par agitation chaque fois avec moitié de son volume d'éther.

On évapore ce dissolvant, puis on reprend le résidu par 10 cc. de SO^4H^2 à 10 p. 100, et l'on chauffe au bain marie, en ajoutant peu à peu du permanganate de potasse en solution saturée jusqu'à coloration persistante.

La liqueur ainsi obtenue, quelle qu'ait été sa composition primitive ne peut contenir ni acide salicylique, ni éther salicylique, ni aucun produit capable de masquer soit le goût, soit les réactions de la saccharine. Elle est alors agitée trois fois avec moitié de son volume de benzine. La solution benzénique, décantée et filtrée, est évaporée à siccité. Le résidu est repris par 2 cc. d'eau chaude. Une goutte de la solution est prélevée pour rechercher la saveur sucrée. Si le

résultat est positif, le reste de la liqueur est versé dans un tube à essai, et la capsule est rincée avec 2 cc. d'une solution de soude à 3 p. 100 de NaOH. Les liqueurs réunies sont évaporées à siccité, en ayant soin d'éviter que l'opération soit trop longue, par crainte de carbonatation totale de l'alcali. Le tube à essai est alors relié à un thermomètre par deux bagues de caoutchouc, de façon que le bout du thermomètre soit sur un même plan que le fond du tube. Le tout est porté dans un bain de soudure des plombiers, préalablement chauffé, et y est maintenu pendant une minute à 270°. Le résidu est dissous dans SO^4H^2 à 10 p. 100; la solution est agitée avec la benzine ; celle-ci, décantée et filtrée, est agitée avec 1 cc. de la solution ferrique employée pour la recherche de l'acide salicylique. On observe la coloration violette caractéristique de la présence de l'acide salicylique, si le produit traité contenait de la saccharine.

Sucramine et dérivés de la saccharine.

La sucramine, qui est le sel ammoniacal de la saccharine, présente tous les caractères de la saccharine, sauf la solubilité dans les solvants de la sulfimide.

En solution aqueuse, elle ne passe pas dans l'éther ou la benzine lorsqu'on l'agite avec ces dissolvants ; il est donc nécessaire d'acidifier par SO^4H^2 avant de procéder à l'épuisement.

Dulcine.

La dulcine ou paraphénétolcarbamide $C^2H^5O.C^6H^4.AzH.CO.AzH^2$ est jusqu'ici moins répandue que la saccharine.

La matière est directement traitée par le chloroforme, qui extrait la dulcine.

S'il s'agit d'un liquide, comme le vin, on l'additionne de carbonate de plomb, et l'on évapore au bain-marie pour obtenir une pâte épaisse. Le résidu est traité par l'alcool ; l'extrait alcoolique, évaporé à siccité, est épuisé à plusieurs reprises par l'éther. L'extrait éthéré, filtré, laisse déposer la dulcine à l'extrait pur. On peut la reconnaître par son goût sucré et par son point de fusion (173-174°). On la caractérise en outre par les réactions suivantes :

a) La dulcine est mise en suspension dans un peu d'eau ; on ajoute 5 à 8 gouttes d'une solution de nitrate de mercure exempte d'AzO^3H, puis on chauffe pendant 8 à 10 minutes au bain-marie bouillant. Il se forme une faible coloration violette, qui s'accroît par addition d'une petite quantité de peroxyde de plomb.

b) La dulcine est chauffée peu de temps avec 3 à 4 gouttes de phénol et de SO^4H^2 concentré, puis étendue avec de l'eau et additionnée d'ammoniaque A la surface de contact des deux liquides, non miscibles immédiatement, il se forme une zone bleue.

Arrêté admettant le laboratoire municipal de Rouen à procéder aux analyses prévues par la loi sur les fraudes — Par arrêté du ministre de l'Agriculture en date du 11 octobre 1907, le laboratoire municipal de Rouen est admis à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend le département de la Seine-Inférieure, moins les arrondissements du Hâvre et d'Yvetot, le département de l'Eure et celui du Calvados.

Suppression du laboratoire municipal de Porto. — Nous avons sous les yeux une brochure de M. Ferreira da Silva, directeur du Laboratoire municipal de Porto (Portugal), qui nous apprend que la municipalité de cette ville a décidé, le 2 mai 1907, de supprimer le Laboratoire municipal dont la fondation remontait à 1884. Cette décision nous a causé une profonde surprise, car il peut sembler extraordinaire qu'à un moment où, dans tous les pays, les municipalités s'appliquent à mettre les habitants des villes à l'abri des entreprises de plus en plus audacieuses des fraudeurs, principalement en ce qui concerne les denrées alimentaires, la ville de Porto supprime une institution dont les bienfaits ne sauraient être contestés.

Sous l'habile direction d'un homme tel que M. Ferreira da Silva, le Laboratoire municipal de Porto a accompli, dans le domaine de la chimie et de l'hygiène, des travaux aussi nombreux que variés, qui ont profité aux habitants de cette ville Lorsque le gouvernement Brésilien refusait de laisser pénétrer dans ce pays les vins portugais sous prétexte qu'ils contenaient de l'acide salicylique, c'est M. Ferreira da Silva qui a démontré que l'acide salicylique décelé dans ces vins s'y trouvait normalement, et, en faisant cette preuve, il a rendu à son pays un service considérable dont on le récompense assez mal en ce moment.

Nous nous permettons d'espérer encore que la municipalité de Porto, mieux éclairée, reviendra sur la décision qu'elle a prise et qu'elle ne privera pas les habitants de cette ville de la sécurité que leur offre un laboratoire dont la suppression assurerait le triomphe des falsificateurs.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche et dosage de traces de manganèse,

Par M. Duyk.

Lorsqu'on porte à l'ébullition une solution modérément alcaline d'hypochlorite de potasse à 10 p. 100, à laquelle on a préalablement ajouté une trace d'un sel de manganèse, puis une goutte de sulfate de cuivre en solution à 10 p. 100, il se produit d'abord un précipité, dû à la formation d'oxyde cuivrique. Après quelques instants de chauffage, le manganèse s'est entièrement dissous, en communiquant au liquide surnageant une magnifique teinte violette, qui doit être évidemment attribuée à la formation de permanganate de potassium.

Cette réaction est constante, quelles que soient les quantités en présence, et elle est extrêmement sensible.

On peut, en effet, en opérant comme il vient d'être dit, retrouver une fraction de milligramme de manganèse; un quart de milligramme de ce métal communique encore une teinte rosée manifeste à 4 ou 5 cc. de solution d'hypochlorite de potasse. La gamme très régulière des colorations qui se produisent ainsi, suivant les quantités en présence, peut former la base d'une analyse colorimétrique dont les résultats sont empreints d'une très grande précision.

Les solutions d'hypochlorite de chaux et de soude agissent de même que celle d'hypochlorite de potasse, à la condition d'être au même titre que cette dernière et de ne point renfermer un excès d'alcalinité.

Il est bon de dire que la réaction est gênée par la trop grande dilution des liqueurs, leur alcalinité trop forte ou leur acidité et que la coloration disparaît sous l'influence des agents réducteurs.

Par sa simplicité, de même que par sa grande sensibilité, la méthode ci-dessus décrite est, nous semble-t-il, appelée à rendre quelques services dans les cas où il y a lieu d'identifier de minimes quantités de manganèse, qui échappent aux autres procédés déjà décrits.

Elle s'appliquera avantageusement à la recherche et au dosage du manganèse contenu dans les cendres végétales, les vins manganifères, les fers et aussi dans certaines gemmes, et, à ce dernier point de vue, elle pourra peut-être intervenir pour élu-

cider la question de leur coloration, actuellement à l'ordre du jour.

(Travail fait au laboratoire du ministère des Finances de Belgique).

Recherche des composés du fluor dans les vins,

Par M. L. Vandam.

L'analyse d'un certain nombre de vins de Porto, de Malaga, de Madère, de Samos, de Sherry et d'autres boissons vineuses, telles que vermouth et quinquina, d'une teneur en alcool généralement voisine de 15° et souvent même inférieure, m'a démontré qu'on y ajoutait assez fréquemment un antiseptique à base d'acide fluorhydrique.

Parmi les procédés essayés, plusieurs m'ont donné des résultats assez inégaux; quelques-uns présentaient même des défectuosités qui en rendaient l'application difficile.

J'ai néanmoins constaté que l'un de ces procédés, décrit par M. Blarez (1), pouvait être recommandé et fournissait des indications d'une rigueur et d'une stabilité satisfaisantes.

Je décris ci-après, dans tous ses détails, le procédé que j'applique couramment dans mes recherches. C'est celui de M. Blarez, que j'ai modifié suivant mes convenances personnelles.

200 cc. de vin sont additionnés de quelques gouttes d'une solution à 20 p. 100 de sulfate de soude; on y ajoute, à froid, 10 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'acétate de baryum, en agitant convenablement le liquide; on laisse déposer pendant une douzaine d'heures, après quoi on obtient généralement un liquide limpide, surnageant un précipité bien séparé. Le liquide est ensuite décanté.

Si le vin surnageant était encore trouble après le repos de 12 heures, ce qui arrive quelquefois, on pourrait le faire bouillir après décantation, pour le filtrer ensuite à chaud. Dans la plupart des cas, tout le précipité peut être ainsi retenu.

Le précipité assez volumineux restant dans le fond du vase est versé sur le filtre et séparé, en ayant soin de n'en rien perdre; le filtratum doit être parfaitement limpide.

Ce précipité est lavé sommairement à l'eau distillée et desséché à l'étuve à 100°-110°; puis il est inciné avec le filtre dans un creuset en platine.

(1) *Annales de chimie analytique, 1905*, p. 73.

On peut aussi l'incinérer dans un creuset en porcelaine, en ayant soin de le verser ensuite, pour faire la réaction sur le verre, dans un godet en plomb ayant la forme du creuset de platine.

On y ajoute 1 ou 2 gouttes d'eau (1), et l'on recouvre les cendres de SO^4H^2 concentré; immédiatement, on place sur le rebord du creuset un rond de caoutchouc et, au-dessus, un verre de montre assez mince enduit de paraffine, sur la partie convexe duquel on a gravé préalablement, au moyen d'une pointe douce, une inscription quelconque.

Le rond de caoutchouc est destiné à assurer l'adhérence complète du verre avec le creuset, pour que les vapeurs ne puissent se dégager à l'extérieur.

Le creuset ainsi monté est placé sur un bain-marie qu'on maintient à l'ébullition, tandis qu'on ménage, sur la partie concave du verre de montre, un courant d'eau froide qui doit empêcher la fusion de la paraffine.

L'appareil de réfrigération qui paraît être le plus pratique consiste en une bouteille de verre sans fond d'un diamètre égal à celui du verre de montre. Elle est munie, au goulot, d'un bouchon à deux ouvertures et garnie, à l'autre bout, d'une peau de vessie bien ficelée qui en forme le fond. Deux tubes traversent le bouchon; l'un amène l'eau froide, l'autre sert à la sortie. La vessie inférieure se bombe par la pression de l'eau et s'applique sur toutes les parties du verre de montre, qui sont ainsi également refroidies. Après une demi-heure de réaction (2), on retire le verre ; on le chauffe, afin de faire fondre la paraffine, et on l'essuie convenablement au moyen d'un linge doux ; l'inscription apparait si le vin est additionné de composé de fluor.

En ajoutant à un vin pur 10 milligr. de fluorure d'ammonium par litre, on obtient déjà une marque suffisamment visible pour caractériser l'addition de l'antiseptique.

On opérant avec les précautions indiquées ci-dessus, on obtient une corrosion du verre en rapport avec la proportion d'acide fluorhydrique.

On arriverait vraisemblablement à évaluer d'une façon approximative la quantité de cet acide, en opérant par comparaison avec des témoins.

(1) J'ai remarqué que cette addition était absolument indispensable dans certains cas, probablement pour décomposer le fluorure de bore et le fluorure de silicium.

(2) J'ai remarqué que le phénomène de corrosion était toujours terminé après ce laps de temps.

Il va sans dire que, préalablement à tout essai, il faut s'assurer que les réactifs et le papier à filtrer ne contiennent pas de trace de fluor, ce qui se fait par un essai à blanc.

J'ai remarqué qu'un certain nombre de vins, parmi ceux que j'ai analysés, donnaient la réaction de l'acide fluorhydrique, quoique dans une mesure très faible.

Le verre de montre n'était pas, à proprement parler, gravé ; l'inscription n'apparaissait que lorsqu'on prenait soin de souffler sur la partie concave du verre refroidi, de façon à y répandre une buée de vapeur d'eau condensée, et elle disparaissait par l'évaporation de cette buée.

Vu le nombre de phénomènes semblables observés avec des vins de diverses origines, et notamment avec certains vins d'importation directe, j'ai tout lieu de croire, ainsi que l'a constaté M. Blarez, à la présence naturelle de *traces* de fluor. Mais cette réaction, très faible, est bien distincte de la gravure nette et apparente à l'œil nu obtenue avec les vins additionnés de composés du fluor.

Ces observations corroborent en tous points celles qui sont consignées dans les travaux de M. Blarez.

Emploi des tubes normaux pour le dosage polarimétrique du saccharose,

Par M. H. Rousset,

Ancien chimiste à la Station agronomique de l'Aisne.

Les polarimètres ou saccharimètres sont maintenant presque exclusivement employés pour les analyses de matières sucrées. Leur précision dépasse de beaucoup celle des méthodes par réduction des liqueurs cuivriques. Les saccharimètres, plus spécialement destinés au dosage des matières sucrées, portent des graduations purement empiriques, différentes avec les systèmes d'appareils. Rappelons que, dans les instruments français (Laurent et Duboscq), le chiffre 100 correspond à la rotation d'une lame de quartz dextrogyre de 1 millim. d'épaisseur ; dans les appareils allemands (Schmidt et Haensch), le même nombre correspond à la rotation d'une solution sucrée pure de densité 1.100 à 14° Réaumur, examinée sous une épaisseur de 200 millim. (Ventzke) ; dans le saccharimètre Vivien, la solution sucrée pure, donnant 100° sous une épaisseur de 200 mm., contient 10 gr. de sucre pur pour 100 cc. de liquide.

Les deux premiers modes de graduation ont l'inconvénient d'exiger des calculs ; il faut, pour une dilution et une épaisseur

données, déterminer le « poids normal » de saccharose correspondant ; c'est une cause d'erreur (1) et, en pratique industrielle, une perte de temps à laquelle on n'obvie qu'imparfaitement par l'emploi de tables. Les graduations de Ventzke et de Vivien sont, au point de vue de la construction de l'appareil, bien inférieures à celles des appareils en quartz gradués. Il y a, en effet, un ensemble de conditions : pesées, densité, dilution, température, pureté du produit. qu'il est presque impossible de réaliser pratiquement et simultanément d'une façon parfaite ; de plus, le choix de l'échelle allemande est d'un empirisme que rien ne justifie.

Notre tube normal permet de joindre à la construction rationnelle des saccharimètres gradués en quartz les nombreux avantages que présente, au point de vue pratique, la graduation Vivien ; il permet également l'adoption du nouveau poids normal de 20 gr. proposé par MM. Sidersky et Dupont et adopté par tous les Congrès de chimie, sans modifier en rien les appareils en usage. Enfin, il est calculé de telle sorte qu'on n'est obligé de faire aucune correction pour la dilution du liquide primitif par le réactif déféquant.

Sa longueur, car l'originalité et les avantages résident en cette seule nouvelle dimension, répond à la formule :

$$L = n\left(P + \frac{1}{10}\right) \text{centim.},$$

dans laquelle P est exprimé en gr. et fraction de gr., le poids normal du saccharimètre pour lequel est construit le tube, et n un coefficient variable selon la richesse présumée en saccharose des produits à analyser.

La maison Ed. Gallois, propriétaire des modèles déposés des *Tubes normaux Rousset*, les construit en deux longueurs (2). Le *tube normal court* (longueur 179 mm. 2) est plus particulièrement destiné à l'essai des matières riches en sucre (jus de betteraves, masses-cuites, mélasses) ; il correspond à un poids normal de 20 gr. ; on obtient la teneur en saccharose p. 1000 du liquide essayé, dilué de son dixième, en doublant le chiffre lu sur la graduation. Les prises d'essais pondérales doivent être de 20 gr., dilués à 100 cc., ou de 22 gr. dilués à 110 cc.

(1) Qu'on en juge : le poids normal des appareils français a été officiellement de 16,35 (Soleil), puis de 16,19 (de Luynes), enfin de 16,29 (Pellet).

(2) Nous ne décrivons que les modèles construits pour saccharimètres à graduation française ; le même principe peut, si besoin est, s'appliquer aux appareils allemands.

Le *tube normal long* (358 mm. 4), destiné à l'essai des matières à faible teneur en saccharose (pulpes de sucrerie, écumes de défécation), est exactement de longueur double et correspond à un poids normal de 10 gr., c'est-à-dire au système Vivien. La lecture directe donne le saccharose pour 1000 dans le liquide examiné, correction faite de la dilution du dixième.

Il importe beaucoup, en chimie industrielle, de faire rapidement le plus d'analyses possible. Notre appareil permettant de supprimer complètement le calcul du résultat final, on conçoit que son emploi présente de sérieux avantages dans les laboratoires de sucrerie.

A propos de la recherche de l'alcool méthylique.

Par M. J. Wolff.

A la suite des travaux de M. Trillat sur la recherche de l'alcool méthylique, j'ai eu l'occasion, il y a quelques années, d'employer et d'étudier son procédé analytique.

En même temps que je signalais dans un mémoire (1) la présence de l'alcool méthylique parmi les sous-produits de la fermentation alcoolique de certains moûts sucrés de fruits, je m'étais préoccupé de rechercher les causes d'erreur pouvant résulter d'un examen trop sommaire des produits commerciaux, examen qui pouvait entraîner la condamnation de gens parfaitement innocents.

J'eus ainsi l'occasion d'analyser de nombreuses eaux-de-vie du commerce vendues sous le nom de cognac, et je constatai que ces produits, lorsqu'ils avaient été colorés par du caramel, se comportaient à l'analyse comme s'ils renfermaient de l'alcool méthylique.

J'examinai aussi de nombreuses liqueurs plus ou moins sucrées, et je constatai qu'après traitement par le mélange chromique et entraînement à la vapeur d'eau, on obtenait des composés qui donnaient la réaction caractéristique des produits de polymérisation du formol (coloration bleue intense après condensation avec la diméthylaniline et oxydation par PbO^2). Ces liqueurs renfermaient-elles donc de l'alcool méthylique ? Nullement. En effet. si l'on soumettait de nouveau à l'analyse les mêmes liqueurs, après en avoir redistillé les premières portions (celles, par con-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p. 167.

séquent, qui auraient dû être les plus riches en alcool méthylique), on n'observait plus rien.

Je m'étais assuré, d'autre part, qu'en distillant un mélange de saccharose, d'acide sulfurique et d'eau, on donnait naissance à des produits aldéhydiques réagissant sur la diméthylaniline comme les polymères de l'aldéhyde formique. Poussant plus loin mes recherches, je constatai que le lévulose, soit qu'il fût employé seul, soit qu'il provînt du saccharose par inversion, était le seul sucre qui présentât cette particularité.

Ni le dextrose, ni le lactose, ni le galactose ne donnent naissance à ces produits de polymérisation du formol lorsqu'on les soumet à l'action du mélange chromique.

La conclusion pratique de ces observations, c'est qu'il est indispensable, dans une expertise, de redistiller les alcools contenant du saccharose, du sucre inverti ou des caramels avant de les soumettre à l'analyse.

J'ajouterai que cette étude confirme le résultat de M. Trillat concernant la production de produits de polymérisation de l'aldéhyde formique au cours de la combustion du sucre.

Sur le dosage de l'extrait sec des laits,

par M. Gustave Hinard.

La principale cause d'incertitude, dans le dosage de l'extrait sec des laits, est la décomposition progressive des substances albuminoïdes sous l'influence d'un chauffage prolongé. Même si l'on opère, suivant Adam, sur du lait préalablement coagulé par quelques gouttes d'acide acétique, et en ayant soin d'agiter la masse au cours de la dessiccation, il est impossible d'obtenir, à la température de 95°-100°, des extraits qui ne soient plus ou moins brunis, signe d'une altération profonde des matières.

J'ai essayé d'obvier à cet inconvénient ; dans ce but, je me suis adressé au formol, qui, ainsi que l'a montré M. Trillat, fournit un coagulum poreux, friable, de dessiccation plus aisée que le coagulum obtenu par les procédés usuels. En outre, je pensais que le formol, créant au-dessus de la couche d'extrait une atmosphère fortement réductrice, s'opposerait à l'oxydation des substances sous l'influence de la température.

L'expérience a confirmé mes prévisions. 10 cc. de lait, additionnés de 3 gouttes de formol, puis coagulés par 5 ou 6 gouttes d'acide acétique (à 15 pour 100 d'acide cristallisable) donnent, à la température de 95°-100°, un résidu sec seulement jaunâtre, qui, dégraissé, devient parfaitement blanc. L'exagération même

de la durée du chauffage n'a plus alors qu'un inconvénient négligeable. C'est ainsi que j'ai pu chauffer un extrait sec de lait pendant cinq journées à l'étuve, sans qu'il brunisse et sans que la différence entre les deux pesées extrêmes ait excédé 1 gr.2 par litre de lait. Un autre échantillon de 10 cc, ayant fourni, au bout de 8 heures de chauffe, 1gr.312 d'extrait, en donnait 1gr.310 au bout de 14 heures.

Sans doute, il reste une très petite quantité de formol combiné aux substances azotées du lait ; toutefois, en opérant toujours avec des doses égales de réactif, les résultats sont absolument concordants. Je pense qu'il y a là un moyen pratique de supprimer les écarts parfois considérables qu'on observe entre les analyses de deux opérateurs.

(L'aldéhyde formique à 40° du commerce laissant un résidu fixe à 95°-100°, il est bon de le déterminer une fois pour toutes, afin de le retrancher du poids d'extrait trouvé. Ce résidu est d'ailleurs très faible ; je l'ai trouvé, pour 3 gouttes de formol, égal à 1 milligr.)

Etude sur les nouvelles méthodes d'analyse du beurre, et les règlements d'expertise,

Par M. Ferdinand Jean.

(*Suite et fin*) (1).

MÉTHODE L. ROBIN.

La méthode de M.L. Robin (2), chimiste au laboratoire municipal de Paris, la dernière en date, est basée sur la détermination de l'indice de saponification des acides gras solubles dans l'alcool à 56°5, des acides gras insolubles dans l'eau et sur l'interprétation des rapports :

$$R' \frac{\text{insoluble-eau}}{\text{soluble-eau}} \times 10$$

$$\text{et } R'' \frac{\text{indice de saponification}}{\text{soluble-eau}}$$

La méthode n'exige ni appareils spéciaux, ni distillation ; les solutions nécessaires sont assez délicates à préparer, mais une fois qu'elles sont obtenues, la technique est simple et rapide ; elle permet, en outre, de conduire les analyses en séries, et il est possible de faire en cinq heures quatre ou cinq analyses.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1907*, p. 385 et 430.
(2) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 62 et 454 ; 1907, p. 14 et 40.

D'après M. L. Robin, une addition de beurre de coco est mise en évidence lorsque le chiffre du soluble-eau est inférieur à 5,92 et que le rapport R' est au moins égal à 13, ou, le soluble-eau fut-il plus grand que 5,92, si la somme du rapport R' et du soluble-alcool est supérieur à 30.

Une addition de margarine a pour effet d'abaisser le chiffre du soluble-eau au-dessous de 5,92 et de donner un R' plus petit que 13.

Une addition concomitante de coco et de margarine est indiquée par un rapport élevé et en harmonie avec l'insoluble-eau, celui-ci étant plus élevé par comparaison avec le soluble-eau.

Dans les beurres purs, le R″ ne dépasse pas 39 ; il est plus grand que 39 pour les beurres cocotés ou margarinés.

Les exemples cités dans le mémoire de M. L. Robin, concernant des beurres purs et les mêmes beurres margarinés ou cocotés, sont très concluants, et la méthode permet, dans la plupart des cas, de calculer la teneur du beurre en adultérants avec une approximation très satisfaisante.

Les résultats rapportés au cours de cette étude montrent le parti qu'on peut tirer des méthodes récemment publiées pour l'analyse du beurre.

La méthode de M. L. Robin constitue, à notre avis, un très important progrès dans l'analyse des beurres ; elle fournit, en effet, par des moyens simples et rapides, des données qui permettent de déceler la fraude là où les méthodes officielles ou autres sont souvent en défaut ou ne permettent pas de conclure en toute assurance.

Nous estimons que, dans les expertises de beurres, toujours très délicates, l'expert ne doit pas se borner à employer une méthode unique et qu'il doit avoir recours aux procédés divers qui peuvent contrôler ses résultats et étayer ses conclusions; c'est ainsi que la déviation optique, l'indice de Crismer (1), l'indice de Reichert, l'examen au polariscope, etc., etc., peuvent, dans des cas spéciaux, fournir de précieux éléments de contrôle et d'appréciation sur la nature et la qualité des adultérants.

LES NOUVEAUX RÈGLEMENTS D'EXPERTISE CONCERNANT LES BEURRES.

Le *Journal Officiel* a publié les règlements d'expertise des matières grasses qui devront être appliqués par les laboratoires

(1) Pour la réfraction, le Crismer etc., il est à recommander d'opérer sur le beurre préalablement désacidifié par lavage à l'alcool chaud et de chasser l'alcool en maintenant le beurre à 120°.

régionaux créés en vue de l'application de la loi de 1905 sur les fraudes.

Ces règles d'expertise, codifiées par la Commission des analyses instituées près le ministère de l'Agriculture, comportent, pour ce qui concerne les beurres, le dosage de l'eau, la recherche des antiseptiques, l'indice de Kœttstorfer, le dosage des acides solubles (Planchon), l'indice Reichert (procédé Leffmann Beam), le dosage des acides insolubles (Mougnaud), l'indice de Crismer.

Ces différents procédés, dont le *modus operandi* est minutieusement décrit dans le rapport officiel, ne sont pas des nouveautés ; si leur valeur scientifique est très réelle au point de vue de l'analyse des matières grasses en général, ils fournissent des résultats qui, en raison de la variabilité de composition des beurres, ne permettent pas, dans bien des cas, d'en tirer des conclusions fermes. Les indices physiques et chimiques des beurres purs varient, en effet, dans des limites assez larges, par exemple 221 à 232 pour l'indice Kœttstorfer, 25 à 35 pour le Reichert, etc., et l'on conçoit que, lorsqu'il s'agit d'expertiser des beurres qui ont pu être fraudés habilement et à dose moyenne, l'expert soit souvent embarrassé pour conclure. Ne pouvant affirmer la fraude, il dépose des conclusions dubitatives, dont les fraudeurs savent tirer parti.

Le procédé officiel dû à M. Müntz, dont la Commission a fait table rase, présentait les mêmes aléas que tous les autres procédés.

C'est cette quasi-faillite de la science, c'est l'impuissance de l'analyse à affirmer la fraude, *dans tous les cas où elle peut se produire*, qui avaient incité le gouvernement à présenter au parlement un projet de loi sur la dénaturation de la margarine.

On sait que ce projet de loi, qui avait soulevé à la Chambre d'ardentes discussions, a dû être abandonné en raison des graves difficultés que présentait l'extension de la dénaturation à tous les produits naturels (beurre de coco, graisses végétales, saindoux, huiles) pouvant servir à frauder les beurres.

La Commission des analyses s'étant bornée à renvoyer aux vieilles lunes l'ancien procédé officiel et à codifier sous forme de règlements d'expertise un certain nombre de procédés *déjà connus* et dont l'inefficacité, pour assurer la répression de la fraude, avait servi d'arguments en faveur du projet de loi sur la dénaturation de la margarine déposé par le ministre de l'Agriculture, on peut se demander par quel miracle ces mêmes procédés, rendus officiels, vont devenir efficaces pour assurer la répression des

fraudes dans le commerce des beurres et si l'expert n'aura plus à tenir compte de la variabilité de composition des produits physiologiques, comme le beurre, qui se traduisent par des minima et des maxima rendant souvent les conclusions fort aléatoires.

Sous le prétexte qu'il aurait été dangereux d'instruire les fraudeurs en indiquant, dans les règlements d'expertise, la manière d'interpréter les résultats analytiques et les règles qui doivent servir aux conclusions des laboratoires régionaux, la Commission des analyses s'est bien gardée de spécifier quoi que ce soit qui aurait pu servir de critérium pour apprécier la valeur des règlements qu'elle a élaborés. Aussi, les règles qui devront servir à tirer les conclusions seront l'objet d'une instruction secrète que seuls les directeurs des laboratoires régionaux seront appelés à connaître. Comme corollaire de ces instructions secrètes, les laboratoires devront donner simplement des conclusions sans fournir aucun renseignement analytique à l'appui, ce que fait actuellement le laboratoire municipal de Paris.

Si la Commission des analyses se figure que les fraudeurs, qui ont intérêt à connaître les bornes qui limiteront les conclusions des laboratoires régionaux, ne finiront pas par être renseignés, elle jouit d'une bonne dose d'illusions.

Les fraudeurs feront des mélanges à 25, 20, 15, 10 et 5 p. 100, qu'ils soumettront aux laboratoires régionaux ; ces mélanges, analysés conformément aux règlements d'expertise par des chimistes, leur permettront de connaître très exactement les données analytiques sur lesquelles les laboratoires régionaux basent leurs conclusions. Cela deviendra le secret de Polichinelle, et les pratiques frauduleuses habiles continueront à passer en toute sécurité à travers les mailles du crible des laboratoires régionaux.

Si les laboratoires régionaux devaient baser leurs conclusions sur des moyennes, ils seraient exposés à retenir une foule de produits que l'analyse contradictoire reconnaîtrait comme purs, et il resterait à la charge du ministère de la Justice de gros frais d'expertises. Comme le ministère de la Justice ne cache pas son très ferme désir de voir réduire le plus possible les frais d'expertises qui peuvent lui rester pour compte à la suite d'acquittement, on ne poursuivra qu'à bon escient, lorsque la fraude sera indiscutable, patente.

Aussi, on peut être certain que ce seront les minima que les instructions secrètes prescriront comme bases des conclusions ; dans ce cas, les laboratoires régionaux seront pourvus d'un crible qui retiendra les fraudes grossières, pratiquées maladroitement à haute dose, et laissera forcément passer indemnes les produits

habilement et prudemment fraudés à dose moyenne, et le commerce honnête continuera, dans une fausse sécurité, à subir la concurrence des beurres fraudés.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Perturbation apportée par le thymol dans le dosage de l'acétone par iodométrie. — M. DENIGES (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1907). — Nous avons publié dans le numéro de novembre 1907 de ce Recueil un procédé préconisé par M. Denigès pour le dosage de l'acétone par iodométrie; l'auteur de ce procédé a constaté que le produit de la distillation de certaines urines prend, lorsqu'elles sont additionnées d'iode et de soude, une coloration rouge, suivie de la formation d'un précipité de même couleur. Si après un contact de quelques minutes, on ajoute un léger excès de SO^4H^2, de l'empois d'amidon et de l'hyposulfite de soude, jusqu'à disparition de la teinte bleue du liquide, on observe la persistance du précipité rouge.

L'examen de ce précipité a permis de constater qu'il était formé d'aristol (dérivé iodé du thymol); le thymol qui avait donné naissance à ce dérivé était du thymol ajouté à l'urine, ce qui se fait surtout en été, pour en empêcher l'altération.

Ce thymol pouvant fausser complètement les résultats du dosage de l'acétone, M. Denigès conseille de s'en débarrasser de la manière suivante : on ajoute à 100cc. d'urine 4cc. de lessive des savonniers ; on distille et l'on recueille 26cc. de distillatum ; on place ce distillatum dans un matras jaugé de 100cc. avec 4cc. de lessive des savonniers et une quantité d'eau distillée suffisante pour atteindre le trait de jauge ; on distille de nouveau, et l'on recueille 25cc. de distillatum ; ce nouveau distillatum est étendu à 100cc. avec de l'eau et additionné d'un 1/2 cc. de SO^4H^2, puis distillé ; on recueille encore 25cc. de distillatum, sur lequel on opère pour doser l'acétone par iodométrie. On a soin d'employer alors le coefficient 0gr.0135, au lieu de 0gr.011, à cause de la double distillation préalable, qui a entraîné une perte d'un dixième environ de l'acétone totale, qui reste dans le résidu des deux distillations.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Acide phosphomolybdique employé comme réactif du potassium. — M. A. SCHLICHT (*Chem. Zeitung*, 1906, p. 1299). — L'auteur signale l'emploi de l'acide phosphomolybdique comme réactif extrêmement sensible pour le potassium. Il emploie. pour cela, une solution nitrique de cet acide, qu'il obtient en fondant du phosphomolybdate d'ammonium avec du carbonate de soude mélangé de nitrate de la même base; il dissout ensuite le produit fondu dans un excès d'AzO^3H.

Ce réactif est ajouté à la solution à essayer fortement acidulée par AzO^3H : il se produit à chaud un précipité jaune en présence du potassium.

Les sels de calcium, de magnésium et de sodium ne donnent aucun précipité, mais l'ammoniaque donne la même réaction que le potassium; cela n'est pas un écueil, car les sels ammoniacaux sont toujours faciles à éliminer. H. C.

Analyse du bioxyde de baryum. — M. A. LÖB (*Chem. Zeitung*, 1906, p. 1275). — Dans l'analyse du bioxyde de baryum, on détermine surtout l'oxygène existant à l'état de peroxyde ; on emploie deux méthodes, l'une au permanganate de potasse, l'autre à l'iode, qui donnent toutes deux des résultats comparables.

Pour la première méthode, on pèse 1 gr. de BaO^2, qu'on dissout dans HCl dilué (1 gr. d'acide concentré pour 12 parties d'eau); on titre ensuite cette solution avec une liqueur de permanganate de potasse. Le peroxyde de baryum doit être entièrement dissous avant de procéder au titrage, et l'on doit ajouter à la solution une petite quantité de solution de sulfate de manganèse. afin d'éviter la formation de chlore libre. 1 cc. de solution N/4 de permanganate de potasse correspond à 0 gr. 02117 de BaO^2.

Pour la deuxième méthode, on pèse 0gr.5 de BaO^2, qu'on verse dans une fiole pouvant être fermée : on ajoute 50 cc. d'eau, puis 5 cc. d'HCl dilué; la dissolution étant obtenue, on laisse écouler 20 cc. d'une solution de KI à 10 p. 100, et l'iode mis en liberté est titré avec une solution N/10 d'hyposulfite de soude. Chaque cc. de solution N/10 d'hyposulfite équivaut à 0gr.00847 de BaO^2.

De ces deux méthodes, on doit donner la préférence à la méthode iodométrique, car la solution d'hyposulfite de soude peut être titrée une fois pour toutes, tandis que la liqueur de permanganate de potasse doit être fraîchement préparée avant chaque essai. H. C.

Séparation du magnésium d'avec les alcalis par la méthode à l'arséniate d'ammoniaque. — MM. E. BROWNING et A. DRUSHEL (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1907, p. 141). — La magnésie peut être séparée des alcalis par précipitation avec un excès modéré d'arséniate d'ammoniaque. La solution à précipiter doit avoir un volume de 100 à 250 cc. ; elle doit être franchement, mais faiblement ammoniacale ; la précipitation peut être hâtée par addition de 15 à 20 p. 100 de son volume d'alcool, ou bien par refroidissement ; le précipité est réuni dans un creuset taré garni d'amiante ; aussitôt qu'il s'est déposé, on le lave avec l'ammoniaque diluée ; on le sèche, puis on le calcine pour le transformer en pyroarséniate. L'arsenic est éliminé du filtratum par évaporation de celui ci à siccité après addition de 10cc. d'HCl (D = 1,2) et d'HBr (D = 1,3) ou bien de 1 à 3 gr. de bromure d'ammonium. Le dosage des alcalis est ensuite pratiqué par les méthodes ordinaires.

H. C.

Nouvelle méthode pour la séparation des terres de l'yttria. — M. C. JAMES (*Journ. of amer. chem. Society*, 1907, p. 495). — La méthode est basée sur les divers degrés de solubilité des oxalates des diverses bases constituant la gadolinite dans une solution de carbonate d'ammoniaque. Les oxalates ne doivent plus contenir que des traces légères des terres cériques ; ils doivent être fraîchement précipités et encore humides ; on les dissout par agitation et chauffage dans une solution diluée d'ammoniaque (1 pour 4), qui a été préalablement saturée avec du carbonate d'ammoniaque solide ; on chauffe ce mélange à l'ébullition, afin de chasser graduellement CO^2 ; on recueille sur un filtre les précipités qui se forment, et finalement le liquide est évaporé à siccité.

Les précipités sont constitués, au début, par des carbonates et, en dernier lieu, par des oxalates ; les diverses terres rares se séparent dans l'ordre suivant : les oxydes du groupe du cérium, l'oxyde d'yttrium, puis celui de sterbium, les oxydes de dysprosium et de l'holmium, l'oxyde d'erbium, l'oxyde de thulium et enfin l'oxyde d'ytterbium.

L'auteur a pu, par cette méthode, séparer l'oxyde pur d'erbium, qui lui paraît être d'une constitution complexe analogue au didyme.

H. C.

Dosage volumétrique de l'hydrogène dans les substances organiques. — M. A. P. LIDOFF (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 357). — La substance est chauffée avec du magnésium métallique, et l'hydrogène dégagé est mesuré. Environ 0gr.5 de l'échantillon à analyser est mélangé avec environ 1 gr. de poudre de magnésium, et le mélange est introduit dans un

tube fermé à une de ses extrémités et ayant une longueur de 130 millim., avec un diamètre de 7 à 9 millim. ; une couche de magnésium en poudre est disposée sur le mélange précédent, et cela de façon que le tube soit rempli sur une longueur d'environ 80 millim. ; sur cette dernière couche de magnésium, on place une petite spirale d'aluminium en lame. La partie ouverte du tube est réunie à une burette à mesure de gaz, et les précautions ordinaires sont prises pour ajuster celle-ci au zéro. On chauffe alors la spirale d'aluminium, puis la couche de magnésium pur, et c'est seulement lorsque celle-ci est amenée au rouge qu'on chauffe la couche contenant le mélange de magnésium et de substance soumise à l'analyse.

Le volume d'hydrogène recueilli dans la burette est finalement lu et ramené par les calculs ordinaires à la pression normale.

Les résultats obtenus par l'auteur avec cette méthode ont été reconnus très exacts pour un grand nombre de substances minérales organiques ; il n'y a guère qu'avec les acides gras, la théine, l'acétamide et les toluidines que les résultats ont été trouvés trop faibles de 1 à 2 p. 100. H. C.

La benzidine pour la recherche du sang dans les urines et dans les fèces (*Annales de Merck*, 1907, p. 59). — MM. O. et R. Adler ont proposé l'emploi de la benzidine pour déceler la présence du sang dans l'eau, dans l'urine et dans les fèces. Pour la recherche dans l'urine, on prépare une solution alcoolique concentrée de benzidine, dont on ajoute quelques gouttes à 10cc. d'urine préalablement additionnés d'acide acétique et d'un peu d'eau oxygénée ; si l'urine contient du sang, le mélange prend une coloration verte.

Pour l'examen des fèces, on opère de la même manière sur le liquide obtenu en délayant dans l'eau les matières à essayer.

Les fèces des malades qui s'alimentent avec de la viande ou qui font usage de préparations ferrugineuses produisant une coloration identique, on doit, pour la recherche du sang, supprimer de leur alimentation le fer et la viande pendant trois jours au moins avant l'essai.

La même méthode peut servir à la recherche du sang dans le suc gastrique.

MM. Schlesinger et Holst emploient une solution saturée de benzidine dans l'acide acétique, au lieu de la solution alcoolique de MM. Adler.

Un cas de combustion spontanée du coton-poudre. M. F. RANWEZ (*Annales de pharmacie de Louvain* de mars 1906). — L'auteur a eu l'occasion d'observer un cas de combustion spontanée du fulmicoton qui s'est produit dans les circonstances

suivantes : 900 gr. environ de ce produit étaient contenus dans un pot de faïence simplement recouvert de parchemin et placé dans une armoire ne renfermant aucun produit chimique. Le pot n'avait pas été touché depuis plusieurs semaines, et l'armoire n'avait pas été ouverte depuis plusieurs jours, lorsque, à un moment donné, on vit des torrents de fumée et des vapeurs rutilantes sortir de l'armoire. On jeta un sceau d'eau sur le pot, et il n'y eut pas d'autre accident. Il restait dans le pot un peu de fulmicoton non détruit et une masse spongieuse de charbon poreux.

On a déjà observé des phénomènes semblables, mais, en général, ils se produisaient au cours de la manipulation du fulmicoton, et l'on était autorisé à les attribuer à un frottement ou à une imprudence de l'opérateur. Dans le cas observé par M. Ranwez, aucune cause semblable ne pouvait être invoquée et la combustion avait été absolument spontanée.

Si le pot avait été bien bouché, il eût pu se produire une explosion dangereuse.

M. Ranwez conseille à ses confrères de ne conserver chez eux que de très faibles quantités de coton-poudre ou mieux encore de transformer immédiatement en collodion la totalité du fulmicoton qu'ils reçoivent (1).

BIBLIOGRAPHIE

Les pyrites (pyrites de fer, pyrites de cuivre), Traité pratique comprenant : la minéralogie et la géologie des pyrites; le grillage des minerais pyriteux ; l'extraction et l'utilisation du cuivre des pyrites et résidus ; l'analyse des minerais pyriteux et de leurs produits ; la production et le commerce des pyrites, par P. Truchot, ingénieur-chimiste E. P. C., chef de laboratoire à la Société française des pyrites de Huelva. 1 vol. de 348 pages, avec 77 figures et une carte (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, quai des Grands-Augustins, 49, Paris, VIe). Prix : 9 fr. — Nous signalons avec plaisir à nos lecteurs ce nouveau travail de notre collaborateur, dans lequel nous retrouvons les qualités de compétence, de précision et de clarté que nous avions signalé dans les précédents ouvrages qu'il a publiés.

M. A. Tellière, membre de la Chambre de commerce de Paris, qui a écrit la préface de ce volume, s'exprime ainsi :

« Comme épigraphe à l'ouvrage que je recommande au lecteur, je pourrais formuler, sans hésitation cet aphorisme : *La pyrite est à l'industrie chimique ce que le pain est à l'alimentation de l'homme.*

(1) En France, les chemins de fer ne transportent le fulmicoton que lorsqu'il est imprégné d'eau, et les droguistes le conservent dans cet état. Les pharmaciens le reçoivent ainsi mouillé, et ils n'ont qu'à le dessécher au moment de l'emploi.

« Ce minerai est devenu, en effet, la base essentielle de la fabrication moderne de l'acide sulfurique, ce puissant générateur des réactions chimiques, tout en restant la source productive et privilégiée du cuivre lui-même, dont l'emploi se développe de jour en jour.

« Le travail de M. Truchot répond donc à un double besoin : pour les mineurs et les métallurgistes, il traite des gisements de pyrite cuivreuse du globe et des méthodes hydrométallurgiques d'extraction du cuivre ; pour les fabricants de produits chimiques, il étudie les divers procédés de grillage des pyrites et décrit les nouveaux fours créés à cet effet.

« De nombreux auteurs d'ouvrages de métallurgie générale ont déjà traité, sans doute, de la question de l'utilisation des pyrites, mais aucun jusqu'ici, croyons-nous, ne l'a fait avec autant de largeur et plus de clarté que M. Truchot.

« Cet exposé vient à son heure, dans un moment où, par le développement de la consommation du cuivre et de l'acide sulfurique, ce genre de minerai est de plus en plus recherché.

« Le plan de l'ouvrage en augmente encore l'intérêt et en facilite la lecture : après une description des principales mines de pyrites et des minéraux sulfurés, l'auteur arrive à l'étude des procédés modernes de grillage et de traitement des minerais pyriteux, en consacrant un chapitre à l'analyse chimique de ces minerais.

« En outre des renseignements techniques, l'auteur met en évidence la part considérable que la France a su prendre dans la recherche et dans l'utilisation des pyrites par la grande industrie chimique nationale et étrangère.

« Le grand intérêt économique qui s'attache actuellement à tout ce qui concerne les pyrites se trouve trop nettement exposé dans le livre de M. Truchot pour que le public spécial auquel il s'adresse ne lui fasse pas l'accueil qu'il mérite. »

Nous ajouterons que la partie analytique de ce volume sera lue avec le plus grand profit par ceux de nos lecteurs qui s'occupent de l'analyse minérale.

Guide de préparations organiques à l'usage des étudiants, par Emil Fischer, professeur de chimie à l'Université de Berlin ; traduction autorisée d'après la septième édition allemande, par H. Decker et G. Dunant. 1 vol. de 110 pages (Gauthier-Villars, éditeurs, quai des Grands-Augustins, 55, Paris, VIe). — Ce guide présente de grandes qualités pratiques, car il résulte de l'expérience pédagogique retirée de l'enseignement d'un quart de siècle dans les laboratoires de Fischer.

Il se recommande tant par le choix et l'ordre des préparations que par la clarté et la précision de ses indications.

Depuis quelques années, un certain mouvement s'est produit, défavorable à l'emploi des manuels pour l'enseignement au laboratoire. Il arrivait souvent, en effet, que les étudiants faisaient toutes les préparations machinalement, sans s'occuper de la littérature et sans se donner la peine d'observer les phénomènes qui se produisaient au cours de l'expérience. Les manuels qui donnent des indications théoriques ont le tort de ne pas forcer l'étudiant à chercher lui-même

dans les ouvrages de chimie organique l'explication des opérations qu'il effectue ou à remonter jusqu'à la littérature originale. D'autres guides tombent dans l'extrême opposé en ne donnant que des prépa-tions faciles, qui ne présentent ni intérêt théorique, ni graduation méthodique des difficultés expérimentales. Étant donné le développement considérable qu'a pris l'enseignement dans les laboratoires, l'emploi d'un guide est devenu indispensable. Il représente une grande économie de temps et de travail mécanique pour l'assistant et lui permet, par ce fait même, de diriger ses efforts vers le développement d'une certaine dextérité manuelle et de la faculté d'observation, qualités indispensables à un chimiste.

Si l'on exige de l'étudiant qu'il se soit renseigné sur les réactions et les substances avant de commencer la préparation, on n'aura pas à se plaindre des résultats de l'emploi de ce manuel.

Memento du chimiste (ancien Agenda du chimiste), *recueil de tables et de documents divers indispensables aux laboratoires officiels et industriels*, publié sous la direction de A. Haller, membre de l'Institut, et Ch Girard, directeur du Laboratoire municipal de Paris. 1 vol. de 758 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 12 fr. — Tous les chimistes sont unanimes à reconnaître les services que leur ont rendus les éditions de l'*Agenda du chimiste*, dont le premier volume, paru en 1877, eut une suite ininterrompue de successeurs jusqu'en 1897. Le vingt et unième volume marqua la fin de la carrière de cet ouvrage, qui se trouvait dans tous les laboratoires.

Dix années, fécondes en découvertes et en inventions utiles, se sont écoulées depuis.

Il parut à M. Charles Girard, un des rares survivants de cette phalange de jeunes savants d'alors qui furent les promoteurs de l'*Agenda*, que le moment était venu de ressusciter, sous un autre nom, l'excellent petit livre. S'adressant à quelques savants, il a réussi à constituer un comité de rédaction qui s'est mis à l'œuvre.

Le nouveau volume, fruit de cette collaboration, tout en ayant, pour certaines de ses parties, des points de ressemblance avec son aîné, en diffère cependant sous bien des rapports, et il est beaucoup plus important.

Son chapitre Ier renferme, comme l'*Agenda*, des documents physiques auxquels on a joint des tables de logarithmes, un abrégé du système C. G. S. et quelques données thermochimiques.

Dans le chapitre II, on a réuni des documents indispensables de chimie pure et de minéralogie.

Quant au chapitre III, il comprend, sous une forme claire, précise et succincte, les meilleurs procédés d'analyse appliqués aux matières alimentaires et aux produits usités dans les industries les plus diverses. Cette partie de l'ouvrage se recommande tout particulièrement à l'attention des praticiens. Les méthodes choisies et décrites ont été, les unes élaborées entièrement, et les autres soumises au contrôle le plus minutieux par les savants analystes du Laboratoire municipal. Toutes ont reçu la sanction d'une longue pratique.

Sous sa nouvelle forme, le *Memento du chimiste* ne le cèdera en

rien comme intérêt à son ancien, et il recevra des hommes de science, auxquels il est destiné, le même accueil favorable.

Traité d'analyse chimique applicable aux essais industriels, par Post et Neumann ; traduit par le Dr L. Gautier ; tome II, premier fascicule. 1 vol. de 202 pages (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 6 fr. — Nous avons déjà signalé à nos lecteurs la publication du premier fascicule du tome I de la deuxième édition de l'ouvrage de Post, que tous les chimistes analystes ont eu l'occasion de consulter. Le fascicule qui paraît actuellement traite les sujets suivants : chaux, ciments, mortiers et plâtre ; produits céramiques ; verres et glaçures.

Nous retrouvons dans ce fascicule les qualités que nous avons signalées dans le précédent.

L'ouvrage complet formera deux volumes comportant chacun quatre fascicules, dont deux ont actuellement paru.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils de Grasse. — Le *Bulletin* d'octobre 1907 (2e série, n° 6) est divisé comme les précédents et contient dans la première partie (travaux scientifiques) des recherches chimiques sur la végétation des plantes à parfum et des études sur diverses huiles essentielles (bois de santal, linaloé, lavande, sauge, *tetranthera polyantha, magnolia kobus*).

Dans la deuxième partie (revue industrielle), on trouve des renseignements sur le marché des essences et les récoltes florales du Midi de la France.

La troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des cidres et poirés, farines et pains d'épices.

CIDRES ET POIRÉS.

Alcool. — Extrait dans le vide. — Sucre réducteur. — Saccharose. — Dextrine. — Examen polarimétrique. — Opérer comme il a été dit pour le vin.

Extrait non sucre. — S'obtient en retranchant de l'extrait la somme du sucre réducteur et du saccharose. Si le cidre ou le poiré examiné renferment plus de 10 gr. de sucres, il faut éliminer la majeure partie de ceux-ci par fermentation. Pour cela, on ajoute au cidre une très petite quantité de levure, et l'on place à l'étuve à 25-28° pendant quelques jours. On effectue sur le cidre refermenté une

nouvelle détermination de l'extrait et des sucres, et ce sont ces résultats qu'on utilise pour calculer le non-sucre.

Acidité totale, fixe et volatile. — Acide tartrique. — Cendres. — Opérer comme il a été dit pour le vin.

Alcalinité des cendres. - Reprendre les cendres par l'eau ; filtrer, et, dans la liqueur filtrée, déterminer l'alcalinité au moyen de l'acide sulfurique décinormal, en employant l'orangé comme indicateur. Evaluer l'alcalinité en K^2CO^3. Soit n le nombre de cc. de liqueur acide employée ; l'alcalinité en K^2CO^3 est : $n \times 0.2764$ par litre.

Bimalate de potasse. — En multipliant le résultat précédent par 2,48, on obtiendra un chiffre qu'on inscrira dans le bulletin d'analyse sous la rubrique : Alcalinité exprimée en bimalate de potasse.

Acide citrique. — Opérer comme il a été dit pour le vin.

Matières colorantes étrangères. — (Voir l'instruction spéciale).

Antiseptiques et édulcorants : Acide salicylique, acide borique, acide fluorhydrique, saccharine (Voir l'instruction spéciale).

Acide sulfureux. — Opérer comme il a été dit pour le vin.

FARINES.

Gluten. — Le dosage du gluten à l'état sec donne seul des résultats constants. On y procède de la façon suivante :

Le gluten essoré est placé sur une plaque mince de nickel tarée, de 7×7 centimètres, dont un côté est relevé à angle droit. La plaque est préalablement enduite de vaseline. On porte la plaque sur le plancher inférieur d'une étuve à huile réglée à 105°.

Là, sous l'action d'une température sensiblement plus élevée, le gluten se coagule, si bien qu'au bout de vingt à vingt-cinq minutes, il devient possible de le couper avec un scalpel, de façon à faciliter sa dessiccation. On donne pour cela, sur la surface du gluten, cinq ou six coups de lame, en évitant de séparer complètement les tranches, et on les écarte les unes des autres par une pression entre les doigts pour empêcher leur récollement.

La plaque et le gluten qu'elle porte sont alors placés à l'étuve à 105° et abandonnés à une dessiccation complète. On laisse à l'étuve jusqu'à poids constant. Il faut environ douze heures, au maximum, pour que toute l'eau soit évaporée.

Examen microscopique : recherche du riz et du maïs. — Les farines fraudées par addition de riz ne contiennent fréquemment qu'une faible proportion de cet amidon, aussi l'examen microscopique ordinaire peut il donner des résultats incertains. Dans ce cas, on emploiera le procédé suivant, qui permet de caractériser le riz avec certitude (procédé Bellier).

On dépose sur une lame porte-objet une goutte de l'eau amylacée provenant de l'extraction du gluten, après l'avoir fortement agitée pour remettre le dépôt en suspension, et on laisse la préparation se dessécher complètement à l'air. On la délaye alors dans une forte goutte de la solution alcaline suivante :

Potasse pure en cylindres . . .	5 gr.
Glycérine pure	15
Eau distillée	85

et l'on recouvre d'une lamelle pour procéder à l'examen microscopique. Les grains d'amidon de blé ne tardent pas à se gonfler et, par suite de leur transparence, à devenir invisibles après quelques heures. Les grains d'amidon de riz apparaissent alors seuls dans la préparation, avec leur forme polyédrique caractéristique, laquelle est d'autant plus nette que les grains ont augmenté légèrement de volume.

Quelques grains très fins d'amidon de blé résistent parfois à ce traitement, mais, comme leur forme n'est pas polyédrique on ne peut les confondre avec les précédents.

L'action du réactif est accélérée par une légère élévation de température.

Le même mode opératoire est avantageusement employé pour l'examen microscopique des diverses couches du dépôt qui se forme par le repos des eaux amylacées. Il peut également être employé pour l'examen direct de la farine, mais les résultats sont beaucoup moins nets.

L'amidon de maïs se comporte comme celui de riz.

Sous l'influence de la liqueur alcaline, les gruaux de riz ou de maïs, qu'on sépare en recevant sur le tamis n° 240 les eaux de lavage du gluten, se désagrègent très rapidement, mais les granules isolés conservent leur forme et leurs caractères.

La solution alcaline contient environ 4,5 p. 100 de KOH. Elle doit être conservée en flacons bien bouchés.

Recherche des matières minérales : talc, etc. — Dans un tube à essai de 20 centimètres de hauteur et de 2 centimètres de diamètre, on introduit 4 gr. de farine et 20 cc. de tétrachlorure de carbone; on agite fortement, puis on laisse déposer. Les plus petites traces de matières minérales se précipitent, tandis que la farine surnage.

Les poussières de grès provenant de l'usure des meules forment un très léger dépôt brun, formé de petits grains mobiles, tandis que les matières minérales ajoutées frauduleusement donnent un dépôt blanc ou grisâtre adhérent.

Si l'on a constaté la présence d'un tel dépôt, n'aurait-il que 2 à 3 millimètres de diamètre, on opère un traitement semblable sur 50 gr. de farine, qu'on agite énergiquement dans une boule à décantation avec 500 cc. de tétrachlorure de carbone. En manœuvrant rapidement le robinet, on entraîne le dépôt formé dans une capsule de platine On agite à nouveau, et, après avoir recommencé trois fois cette opération, en recueillant chaque fois le dépôt, on laisse reposer jusqu'au lendemain pour recueillir les dernières traces de matières minérales.

Le liquide, reçu dans la capsule, est évaporé, et le résidu est incinéré pour brûler les matières grasses entraînées.

Le poids du résidu représente, avec une perte de un cinquième environ, la matière minérale ajoutée à la farine.

PAIN D'ÉPICE.

Recherche du sel d'étain. — Le chlorure stanneux est assez souvent employé, à des doses allant jusqu'à 3 et même 5 gr. par kil., pour

blanchir les pâtes faites avec des mélasses et des farines de seigle, ou pour décolorer les mélasses elles-mêmes. On le recherche de la façon suivante :

100 gr. de pain d'épice sont coupés en petits morceaux, séchés et pulvérisés. La poudre obtenue est mélangée avec 3 à 4 gr. de carbonate de soude pur et sec et calcinée. Le charbon obtenu est broyé, traité par l'eau régale faiblement nitrique. La masse est desséchée et reprise par l'acide chlorhydrique et l'eau bouillante. La liqueur, séparée par filtration, très faiblement acide et bouillante, est traitée par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. On recueille le sulfure formé, et on le transforme en bioxyde d'étain. Le poids de bioxyde (SnO^2), multiplié par 1,5, donne la proportion de chlorure stanneux ($SnCl^2$, 2 aq.) existant dans 100 gr. de produit.

Pour les mélasses, il y a lieu de détruire la matière organique par la méthode de Ogier (HCl gazeux et ClO^3K).

Décret organisant le service d'inspection pour la répression des fraudes sur les boissons, les denrées alimentaires, les produits agricoles et les engrais. — Le Président de la République française, vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles ;

Vu le décret du 31 juillet 1906, portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1er août 1905, en ce qui concerne les boissons, les denrées alimentaires et les produits agricoles ;

Vu l'article 75 de la loi de finances du 30 janvier 1907, autorisant la création au ministère de l'agriculture d'un emploi de chef de service pour l'inspection des laboratoires et établissements de vente des denrées et produits pharmaceutiques et alimentaires ;

Vu le décret du 24 avril 1907, fixant les attributions de ce service ;

Sur le rapport du ministre de l'agriculture,

Décrète :

Art. 1er. — Le service d'inspection des laboratoires et établissements de vente de denrées et produits pharmaceutiques et alimenmentaires prend le nom de « Service de la répression des fraudes ».

Art. 2. — Il est créé, près de ce service, un personnel d'agents chargés de surveiller l'application de la loi du 1er août 1905 et des lois qu'elle a maintenues, en ce qui concerne la répression des fraudes sur les boissons, les denrées alimentaires, les produits agricoles et les engrais.

Art. 3. — Ce personnel est composé d'agents nommés par arrêté, sur la proposition du directeur du secrétariat et du personnel et du chef du service de la répression des fraudes.

Il comprend :

Un inspecteur général,

Quatorze inspecteurs, qui prennent le nom d'inspecteurs de la répression des fraudes, dont trois spécialement chargés du service des beurres.

Art. 4. — Les inspecteurs de la répression des fraudes sont choisis parmi les agents des contributions indirectes ayant au moins le rang

de receveur ambulant ou de commis principal assimilé, mis à la disposition du ministre de l'agriculture par le ministre des finances, et, dans la proportion d'un tiers, parmi des agents spéciaux choisis directement par le ministre de l'agriculture, en raison de leurs connaissances techniques.

Ils reçoivent les appointements de leur classe dans l'administration des contributions indirectes et conservent leurs droits à l'avancement dans cette administration

Les inspecteurs n'appartenant pas à l'administration des contributions indirectes reçoivent un traitement de 4.000 francs, qui peut s'élever tous les trois ans, par augmentations successives de 500 francs, jusqu'à 5.500 francs.

L'inspecteur général reçoit un traitement de 5.000 francs, qui peut s'élever tous les trois ans, par augmentations successives de 500 francs, jusqu'à 7.000 francs.

Ils sont soumis aux règles de la discipline qui régissent les agents de l'administration centrale.

Les nominations des inspecteurs ont lieu à la dernière classe.

Art. 5. — Un arrêté du ministre de l'agriculture, sur la proposition du chef du service de la répression des fraudes, fixera tous les ans le rayon d'action de chacun des inspecteurs, le lieu de leur résidence, ainsi que les indemnités et frais de tournée qui leur sont alloués.

Art. 6. — Le ministre de l'agriculture est chargé de l'exécution du présent décret.

Fait à Paris, le 21 octobre 1907.

A. Fallières.

Par le Président de la République :

Le ministre de l'agriculture,
J. Ruau.

Le ministre des finances.
J. Caillaux.

Congrès international pour la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques. — Un Congrès international pour la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques aura lieu à Genève en septembre 1908. C'est le premier Congrès réuni dans le but que nous venons d'indiquer.

Ce Congrès comprendra des membres donateurs, qui recevront ce titre après avoir versé une somme d'au moins 100 francs ; des membres titulaires, dont la cotisation est fixée à 20 francs ; le titre de membre titulaire pourra être accordé à une collectivité qui aura payé au moins 20 francs ; cette collectivité pourra se faire représenter par un ou plusieurs délégués ; dans ce dernier cas, la cotisation de 20 francs sera due pour chaque délégué. Enfin, il y aura des membres associés, dont la cotisation est fixée à 10 francs. Peuvent être associés les personnes faisant partie de la famille d'un membre titulaire (femme, frère, sœur, fils, fille) ; ces membres associés pourront assister aux séances, mais ils ne pourront prendre part ni aux votes, ni aux discussions ; ils ne pourront faire aucune communication et ne recevront pas les communications du Congrès. Ils bénéficieront des avantages accordés aux congressistes par les compagnies de chemins

de fer ou autres entreprises de transport; ils pourront participer aux excursions, aux fêtes et aux réceptions.

Les langues officielles du Congrès seront l'allemand, le français, l'anglais et l'italien.

Les rapports à présenter au Congrès devront être adressés par les rapporteurs au secrétaire général de la délégation de leur pays avant le 15 janvier 1908.

Il y aura des séances de sections et des séances plénières, en dehors de la séance d'ouverture et de celle de clôture.

La délégation française chargée de l'organisation du Congrès pour la France a pour président M. Bordas, directeur des laboratoires du ministère des Finances; pour secrétaire général, M. Roux, directeur du service de la répression des fraudes au ministère de l'Agriculture; pour secrétaire, M. Franche, directeur de la *Revue internationale des falsifications*.

Les adhésions doivent être adressées à M. Franche, secrétaire du Congrès, 43, rue Taitbout, à Paris, qui est chargé de les transmettre, avec les cotisations, au secrétariat général du Congrès, 42, rue du Rhône, à Genève.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE 20 ans, pas de service militaire à faire, ayant passé 4 années dans haut-fourneau et aciérie, demande une place analogue ou touchant à l'industrie du fer en France ou dans les colonies ou à l'étranger. Adresser les demandes au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales G. M.

INGÉNIEUR-CHIMISTE licencié ès sciences, diplômé de l'Institut Pasteur et de la Faculté des sciences de Toulouse, marié, connaissant comptabilité et dactylographie, pouvant faire correspondance commerciale en anglais, en italien, en espagnol, demande place dans l'industrie. — Adresser les demandes au bureau des *Annales*, aux initiales J. C.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1907.

Pages

Abrastol ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments 459
Acétanilide ; son dosage, par MM. Turner et Vanderleed . 328
— ; son emploi pour conserver l'eau oxygénée, par M. Lawall. 113
Acétone ; sa caractérisation, par MM. Porcher et Hervieux. 366
Acétones ; emploi de l'hémoglobine pour les différencier d'avec les aldéhydes, par M. Bruylants 453
Acétylène ; son emploi pour la séparation et le dosage du cuivre, par MM. Erdmann et Makowka 284
Acide benzoïque ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments 459
Acide borique ; son dosage seul et en présence de l'acide phosphorique, par MM. Rodger, Manning et Lang . . 410
— ; sa présence dans les vins de Sicile, par M. Azarelli. . 411
— ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 458
Acide carbonique ; son dosage, par MM. Mac Farlane et Gregory 110
— ; appareil pour son dosage dans les carbonates, par M. Malherbe. 261
— ; appareil pour effectuer son dosage, par M. Olivery Rodès. 370
Acide chromique ; son dosage iodométrique, par M. Farsoë 282
— ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 457
Acide chrysophanique ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez 9
Acide citrique ; son dosage et sa séparation des autres acides organiques dans les végétaux, par M. Albahary . 443
Acide ellagique ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez 9
Acide fluorhydrique (dosage de l'acide sulfurique dans l') par M Deussen. . 322
— ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 457
— ; sa recherche dans le vin, par M Vandam 466
Acide malique ; son dosage volumétrique, par M. Mestrezat 173
— ; sa consommation dans la fermentation des moûts, par M. Mestrezat 347
— ; son dosage et sa séparation des autres acides organiques dans les végétaux, par M. Albahary 443
Acide oxalique ; son dosage et sa séparation des autres acides organiques dans les végétaux, par M. Albahary . 443
Acide phosphorique ; son dosage dans les engrais. . 362
— ; dosage de l'acide borique en sa présence, par MM. Rodger, Manning et Lang . 410
Acide rosolique ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez 9
Acide salicylique ; sa présence dans les tomates et la question des expertises, par M. Pellet 10
— ; son influence sur la digestion et la santé, par M. Wiley 160
— ; son dosage dans l'urine, par M. Wiley 161
— ; sa recherche dans les vins et les conserves, par M. Vitali 331
— (recherche de l'acide phénique dans l'), par M. Carletti 456
— ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 458
Acide succinique ; son emploi dans l'acidimétrie, par MM. Phels et Hubbard . . 453
Acide sulfureux ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments 456
Acide sulfurique ; observations sur la calcination des précipités de sulfate de baryum par M. Pellet. 186 et 318
— ; même sujet, par M. Truchot 267
— ; son dosage volumétrique dans les eaux, par M. Komarowski 282

Pages

— ; son dosage en présence de l'acide fluorhydrique, par M. Deussen 322
Acide tartrique ; son dosage volumétrique, par M. Mestrezat 173
— ; réaction caractéristique, par M. Sullivan 209
— ; son dosage dans les tartres, par M. Carle . . 242 et 355
— ; bitartrate de potasse étalon, par M. Carles. . . . 276
— ; nouvelle méthode pour son dosage, par MM. Chapman et Whitteridge . . . 287
— ; son dosage et sa séparation des autres acides organiques dans les végétaux, par M. Albahary 443
Acidimétrie ; emploi de l'acide succinique, par MM. Phels et Hubbard 453
Acier ; dosage rapide du nickel, par M. Dougherty . . 446
Adrénaline ; réaction caractéristique, par MM. Gunn et Harisson. 455
Alcaloïdes ; influence de divers médicaments sur leur recherche, par M. Panzer . 33
Alcools ; arrêté ministériel fixant les méthodes officielles pour leur analyse. . . . 117
— ; préparation d'alcool exempt d'aldéhyde, par M. Dunlop 416
Alcool méthylique ; sa recherche dans les eaux-de-vie, par M. Wolff 470
Aldéhyde formique ; son action sur les tannins, par MM. F. Jean et Frabot . . 49
— ; son emploi pour la recherche des colorants artificiels dans les vins, par MM. F. Jean et Frabot 52
— ; sa recherche dans les végétaux verts, par M. Kimpfin. 150
— ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 461
Aldéhydes ; emploi de l'hémoglobine pour les différencier d'avec les acétones, par M. Bruylants 453
Aliments pour le bétail ; méthodes de convention pour leur analyse. 400
Alizarine ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez . . 9
Ammoniaque ; son dosage dans les eaux au moyen du réactif de Nessler, par M. Buisson . . . . 65 et 320
— ; son dosage dans le lait et dans le sang, par M. Labat. 321
— ; son dosage, par M. Ronchèse 366
Analyse qualitative ; méthode systématique d'analyse qualitative comprenant tous les éléments métalliques, par M. Noyes. . . 67, 154 et 248
Anis ; méthode officielle pour son analyse. 377
Anthragallol ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez. 9
Antimoine ; son dosage rapide dans les alliages d'imprimerie, par M. Yockey. . 206
— ; son dosage et sa séparation de l'arsenic dans les minerais, par M. Low . . . 207
— ; son dosage dans le caoutchouc, par M. Wagner . . 326
Antiseptiques ; méthode officielle pour leur recherche dans les aliments 456
Appareils ; appareil pour la dessiccation dans le vide à l'aide des basses températures, par MM. d'Arsonval et Bordas 4
— ; appareil pour la production de l'hydrogène sulfuré, par M. Ranwez. 7
— ; appareil à entraînement par la vapeur, par M. Pozzi-Escot 102
— ; appareil pour le dosage de l'acide carbonique, par MM. Mac Farlane et Gregory . . 110
— ; uréomètres, par M. Pozzi-Escot 135
— ; moyen de fixer les tuyaux en caoutchouc aux prises de gaz, par M. Repiton . . . 142
— ; appareil à densité, par M. Alcock 164
— ; appareil pour l'essai des essences minérales, par M. Roth 164
— ; appareil pour le dosage de l'acide carbonique, par M Malherbe. 261
— ; modification à l'uréomètre Regnard, par M. Pozzi-Escot. 263
— ; modification du laveur à potasse de Maquenne. . . 318
— ; appareil pour le dosage de l'acide carbonique, par M. Oliver y Rodès 370
— ; nouvel uréomètre, par M. Garcia 390
— ; appareil pour les essais d'or et d'argent, par M. Dard. 425
Argent ; appareil pour les essais d'argent, par M Dard. 425
Arrhénal ; sa recherche et son dosage, par M. Bougault 406
Arsenic ; sa recherche et son

Pages

existence normale dans les organes humains, par M. Schaefer. . . . . 52 et 97
—; son dosage et sa séparation de l'antimoine dans les minerais, par M. Low . . . 207
—; sa recherche dans les vins, par MM. Hubert et Alba. . 230
Asa fœtida ; résultats d'analyses, par M. Moore . . . 73
Aspirine ; sa caractérisation et sa différenciation de la phénacétine et du salophène, par M. Repiton. 268
— ; son emploi pour rechercher le bicarbonate de soude dans le lait, par M. Lelli. . 455
Atoxyl ; sa recherche et son dosage, par M. Bougault. . 406
Azotates ; leur recherche dans les iodures alcalins, par M. Baroni 112
Azote ; son dosage dans les engrais 360
Baryte ; sa séparation de la strontiane et de la chaux, par MM. Caron et Raquet . 107
— ; même sujet, par M. Bénédict 285
Baume de copahu et **Baume de gurjum**, voyez *Copahu Gurjum*.
Benzidine ; son emploi pour la recherche des oxydants, par M. Denigès. 203
— : son emploi pour la recherche du sang dans les urines et dans les fèces, par MM. Adler. 479
Benzoates ; solubilité des benzoates de strontium, potassium, plomb et zinc, par M. Paietta 32
Beurre ; recherche de la margarine et du beurre de coco, par M. Robin . . 14 et 40
— ; recherche de ses falsifications par l'examen cristallographique, par M Legros . 110
— ; procédé officiel pour son analyse 333
— ; anomalies constatées dans son dosage par le procédé Marchand, par M. Isnard. . 358
— ; étude sur les méthodes employées pour son expertise, par M. F. Jean . 385, 430 et 472
— ; décret concernant la répression de la fraude. . . 422
— ; son analyse 436
Beurre de cacao ; recherche de sa falsification par le beurre de coco, par M. Robin 181
— ; procédé officiel pour son analyse 341
Beurre de coco ; sa recherche dans le beure, par M. Robin . . . . . . 14 et 40
— ; sa recherche dans le saindoux, par M. Robin . . . 87
— ; sa recherche dans le beurre de cacao par M Robin . . 181
Bibliographie ; Traité pratique de l'analyse des gaz, par Berthelot 36
—; Manuel de manipulations d'électrochimie, par Marie . 38
—; Traité de la fabrication des encres, cirages, colles et cires à cacheter, par Gouillon . . 38
— ; Leçons de chimie, par Cadot. 39
— ; Guide pratique des falsifications des matières alimentires, par Breteau. . . . 73
—; Les sucres, le café, le thé, le chocolat, par Girard. . . 73
— ; Traité des urines, par le Dr Gérard 74
—; Annuaire du Bureau des longitudes pour 1907 . . . 74
—; Les aliments, par Balland. 114
—; Les huiles et les graisses d'origine animale, par Fritsch 114
— ; L'hygiène du travail dans l'industrie, par Grillet . . . 115
—; La sécurité du travail dans l'industrie, par Grillet. . . 116
—; Bulletin scientifique de la maison Roure-Bertrand 117, ... 333 et 483
—; Epuration biologique des eaux résiduaires, par Baucher 117
— ; Céruse et blanc de zinc, par Petit 165
—; Essais de Jean Rey . . . 210
—; Le lait, la crème et le beurre, par Lindet 254
—; Les nouveautés chimiques pour 1907, par Poulenc . . 293
—; L'analyse chimique en sucrerie et raffinerie, par Fribourg. 294
— ; Les parfums, médicaments et produits photographiques, par Lignon. 295
— ; Fabrication des colles et gélatines, par Fritsch . . . 295
—; Traité d'analyse chimique, par Post. . . . . . 332 et 483
—; Fabrication des colles animales, par Cambon. . . . 333
— ; L'urine au point de vue chimique et médical, par Blarez 374
— ; Précis d'analyse biologique, par Barral 416

Pages

— ; Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen 417
— ; Les pyrites, par Truchot . 480
— ; Guide de préparations organiques, par Fisher . . . 481
— Memento du chimiste, par Haller et Girard 482
Bioxyde de baryum; son analyse, par M. Löb . . . 477
Bichromate de potasse; inconvénients de son emploi pour la conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse, par M. Grélot. . 246
Bicarbonate de soude; sa recherche dans le lait au moyen de l'aspirine, par M. Lelli 455
Bioxyde de manganèse ; son dosage iodométrique, par M. Farsöe 282
Bismuth ; son dosage sous forme de phosphate en présence du cadmium et du cuivre, par M. Moser 23
Bi tartrate de potasse étalon, par M. Carles. . . . 276
Brome; réaction de Schlagdenhauffen appliquée à sa recherche, par M. Denigès . 15
—; sa recherche microchimique, par M. Pozzi-Escot . . 316
—; sa séparation d'avec le chlore, par M. Andrews . . 326
Cadmium; dosage du bismuth en sa présence, par M Moser. 23
— ; son dosage, par M. Flora. 286
Calculs; recherche de l'acide urique, par M. Leturc . . 194
Calorifique (pouvoir); sa détermination pour les gaz et les liquides volatils, par M. Goutal 1
Camphre; son dosage dans l'huile camphrée, par M. Lothian 35
Camphre artificiel ; réactif vanilline-acide chlorhydrique pour le différencier d'avec le camphre naturel, par M. Bohrisch 413
Cannelle; méthode officielle pour son analyse 377
Caoutchouc; dosage de l'antimoine, par M. Wagner. . 326
Carbone ; son dosage, par MM. Mac Farlane et Gregory. 110
Carbylamines ; leur dosage en présence des nitriles, par M. Guillemard 109
Céruse : son analyse, par MM. Davis et Klein 453
Chapelures; méthode officielle pour leur analyse 216
Chaux ; sa séparation de la baryte et de la strontiane, par MM. Caron et Raquet. . . 107
—; même sujet, par M. Benédict 285
—; dosage de la chaux caustique au moyen du sucre, par M Hendrick 449
Chlore; réaction de Schlagdenhauffen appliquée à sa recherche, par M. Denigès . 15
—; modification de la méthode de Volhard pour son dosage, par MM. Rosanoff et Hill . 325
— ; sa séparation d'avec le brome, par M. Andrews. . 326
Chlorure d'azote (sur un cas de formation du), par M. Repiton 98
Chromates. Voyez *Acide chromique*.
Chrome; sa recherche à l'aide de l'eau oxygénée, par M. Denigès 245
— ; son dosage par le permanganate de potasse, par M. Bollenbach 448
Chrysarobine; réaction colorée, par M Pinerua Alvarez. 9
Cidre ; méthode officielle pour son analyse. 483
Citral; sa détermination dans l'essence de citron, par M. Mac Chace 208
Cocaïne; iodure double de bismuth et de cocaïne, par M. Pozzi-Escot 358
Colle de résine. Voir *Résine*.
Combustibles ; formule pour le calcul du pouvoir calorifique, par M. Lenoble . . . 150
Condiments ; méthode officielle pour leur analyse . . 374
Confitures ; méthode officielle pour leur analyse. . . . 254
Congrès d'hygiène alimentaire de Paris ; compte rendu, par M. X. Rocques. 103, 143 et 200
Congrès international pour la répression des fraudes 487
Copahu (baume de) ; son essai, par M. Utz 36
— ; recherche du baume de gurjum, par MM. Vanderkleed et Lynch 455
Coton-poudre ; combustion spontanée, par M. Ranwez. 479
Crème de tartre étalon, par M. Carles 276
Cuivre ; dosage du bismuth en sa présence, par M Moser. 23
— ; réaction microchimique, par MM. Meerburg et Filipps 110
—; sa recherche dans les vins, par MM. Hubert et Alba. . 230

Pages

—; son dosage et sa séparation par précipitation au moyen de l'acetylène, par MM. Erdmann et Makowka. 284
Cyanure de potassium; son dosage dans les cyanures industriels, par M. Adair. . 323
Densité; vérification des picnometres, par M. Sidersky . 228
Dessiccation ; dessiccation dans le vide à l'aide des basses températures, par MM. d'Arsonval et Bordas. . . 4
Dioxyquinone; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez 9
Dulcine; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 463
Eau; dosage du manganèse dans les eaux potables, par MM. Hempel, Beythien et Kraft 25
—; valeur de la réaction de Nessler pour le dosage de l'ammoniaque, par M. Buisson . . . . . . 65 et 320
—; dosage volumétrique de l'acide sulfurique, par M. Komarowski 282
—; recherche du plomb, par MM. Moffatt et Spiro . . . 452
—; dosage du plomb, par M. Klut 452
Eau oxygénée; son essai, par M. Schmatolla. . . . 24
—; recherche de l'acétanilide employée comme agent de conservation, par M. Lawall. 113
—; sa recherche par la bendizine, par M. Denigès . . . 205
—; dosage de l'oxygène par les sels de cuivre en solution ammoniacale, par M. Classens 410
—; sa conservation, par M. Henrici 453
Eaux minérales (présence du néon dans les gaz des sources d'), par M. Moureu. 17
—; représentation graphique des résultats de leur analyse, par M. Casares Gil. . . . 369
Eaux-de-vie; arrêté ministériel fixant les méthodes officielles pour leur analyse. . 117
—; décret relatif à la répression de leurs fraudes. . . 417
Edulcorants; méthode officielle pour leur recherche dans les aliments 456
Emodine; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez . . 9
Engrais; dosage de la potasse, par MM. Kling et Engels. . 25
—; méthodes de dosage arrêtées par la Conférence internationale de Paris tenue en 1906 . . . . 359, 400 et 435
—; arrêté nommant des chimistes experts pour leur analyse 383
Epices; méthode officielle pour leur analyse. . . . 374
Essence d'absinthe; sa caractérisation, par M. Cuniasse. 133
Essence de citron; dosage du citral, par M. Mac Chace. 208
Essence de santal; ses caractères, par MM. Dohme et Engelhardt 36
Essences; leur falsification au moyen d'éthers tels que le citrate d'éthyle. . . . 331
Essences minérales; appareil pour leur essai, par M. Roth 164
Etain; son dosage volumétrique, par MM. Darroch et Meiklejohn 281
—; son analyse, par M. Victor. 324
Eugatol, teinture pour cheveux, par MM. Tomascezewski et Erdmann . . . 372
Farine; les farines blanchies par M. Roscoe H Schaw . 35
—; caractérisation des farines de seigle, de riz et de maïs dans le pain, par M. Collin. 41
—; recherche du riz et du maïs dans la farine de froment, par M. Gastine. . . 85 et 427
—; méthode officielle pour leur analyse . . . 211 et 484
—; recherche des farines étrangères dans la farine de blé, par M. Bellier. . . . 224
—; recherche du talc, par M. Collin. 308
Fèces; recherche du sang, par MM. Adler 479
Fer; dosage de la silice dans les minerais de fer contenant de l'alumine, par M. Graham Dean 253
Ferments solubles: le réactif vanilline-acide chlorhydrique peut-il servir à les caractériser? par M. Pozzi-Escot. 111
Ferricyanures; leur recherche en présence des ferrocyanures et des sulfocyanures, par MM. Browning et Palmer 449
Ferrocyanures; leur recherche en presence des ferricyanures et des sulfocyanures, par MM. Browning et Palmer. 449
Fleurages; méthode officielle pour leur analyse 216
Formaldoxime; son emploi

Pages

comme indicateur dans le dosage du sucre, par M. Griggi 113
Fleurs ; leur coloration artificielle, par M. Kremer . . 373
Fluor. Voyez *Acide fluorhydrique.*
Formol. Voyez *Aldéhyde formique.*
Fruits ; séparation et dosage des acides organiques, par M. Albahary 443
Gaz ; détermination de leur pouvoir calorifique, par M. Goutal 1
— ; dosage du benzène dans le gaz d'éclairage, par M. Morton 372
Gélatine ; sa caractérisation au moyen du réactif de Nessler, par M. Vamvakas . 58
— ; sa recherche dans le sirop de gomme, par M. Vamvakas 139
Gingembre ; méthode officielle pour son analyse . . 376
Girofle ; méthode officielle pour son analyse 376
Glaces ; présence du plomb, par M. Gaulhieur l'Hardy . 127
Glucinium ; son dosage et sa séparation, par MM. Parsons et Barnes 280
Glycocolle ; réaction caractéristique, par M. Denigès . 19
Gommes ; leur caractérisation au moyen du réactif de Nessler, par M. Vamvakas . 12
— ; recherche de la gélatine dans le sirop de gomme, par M. Vamvakas 139
Graisse de laine ; son essai, par M. Utz 455
Gurjum (baume de) ; sa recherche dans le baume de copahu, par MM. Vanderkled et Lynch 455
Hémoglobine ; son emploi pour différencier les aldéhydes d'avec les acétones, par M. Bruylants 453
Houilles. Voyez *Combustibles.*
Huile de foie de morue ; nouvelle réaction, par M. Vreven 33
Huile de noix ; procédé officiel pour son analyse. . . 338
Huile d'olive ; indice d'iode des huiles d'olive tunisiennes, par M. Marcille . . . 188
— ; procédé officiel pour son analyse 336
Huiles de poisson ; indice de bromuration pour les différencier des autres huiles, par MM. Procter et Bennett 414
Hydrogène ; son dosage volumétrique dans les substances organiques, par M. Lidoff 478
Hydrogène sulfuré ; nouvel appareil pour sa production, par M. Ranwez . . . 7
— ; sa préparation au moyen du sulfure d'aluminium, par M. Fonzes-Diacon 405
Indigotine ; son dosage, par M. Popplevell-Bloxam . . 289
Inspection des pharmacies ; décret rattachant ce service au Ministère de l'agriculture 39
Iode ; réaction de Schagdenhauffen appliquée à sa recherche, par M. Denigès . . 15
— ; dosage des iodures en présence des chlorures et des bromures, par M. Riegler 283
— ; dosage de l'iode dans les iodes bruts ou sublimés, par M. Cormimbœuf . . . 307
Iodures alcalins ; recherche des azotates, par M. Baroni. 112
Jaunes d'œufs conservés. . 19
Laboratoire municipal de Porto ; sa suppression. . 464
Lactose ; recherche du saccharose, par M Leffman . 32
— ; son dosage dans le lait. par M. Patein 269
Lait ; caractérisation du lait cru, par M. Bruère . . . 67
— ; procédé d'analyse des laboratoires officiels. . . . 166
— ; recherche des oxydases, par M. Denigès. 203
— ; inconvénients du bichromate pour la conservation des échantillons destinés à l'analyse par M. Grélot . . 246
— ; dosage du lactose, par M. Patein 269
— ; action de divers antiseptiques et leur recherche, par MM. Richmond et Miller. . 290
— ; dosage de l'ammoniaque, par M. Labat 321
— ; anomalies constatées dans le dosage du beurre par le procédé Marchand, par M. Isnard 358
— ; conservation par le sublimé des échantillons destinés à l'analyse, par M. Grélot . 368
— ; recherche du bicarbonate de soude au moyen de l'aspirine, par M. Lelli . . . 455
— ; dosage de l'extrait sec, par M. Hinard 471

Pages

Légumes ; séparation et dosage des acides organiques, par M. Albahary 443
Lies de vin ; dosage de l'acide tartrique, par M. Carles . . 355
Limonades ; méthode officielle pour leur analyse . . 254
Liqueurs ; arrêté ministériel fixant les méthodes officielles pour leur analyse 117
Liquides volatils ; détermination de leur pouvoir calorifique, par M. Goutal. . . 1
Lithopones ; leur analyse, par M. Coppalle 62
— ; même sujet, par M. Repiton. 93
Loi sur les fraudes ; arrêtés désignant les laboratoires officiels. 170, 216, 256, 304, 343 et 463
— ; décrets relatifs au service d'inspection des produits pharmaceutiques et alimentaires . . . . . 259 et 486
Magnésie ; sa séparation d'avec les alcalis, par MM. Browning et Drushel. . . 478
Manganèse : son dosage dans les eaux potables, par MM. Hempel, Beythien et Kraft 25
— ; son dosage dans les vins, par M. Hubert. 264
— ; son dosage quand il est à l'état de traces, par M. Duyk, 465
Margarine ; sa recherche dans le beurre, par M. Robin. . . . . . 14 et 40
— ; décret concernant sa fabrication. 422
Matières grasses ; tableau de leurs principales constantes physico-chimiques, par M. Sidersky. 95
— ; méthodes officielles pour leur analyse. . . 296 et 333
Mercure ; son dosage volumétrique, par M Robertson. 451
Méthanal. Voyez *Aldéhyde formique*.
Miels ; méthode officielle pour leur analyse 254
Molybdates ; leur caractérisation au moyen de la phénylhydrazine, par M. Pozzi-Escot 92
Monnaies ; examen microscopique des fausses monnaies, par M Claessens . . 370
Morphine ; son dosage dans l'opium, par M. Picard . . 277
— ; son dosage quand elle est en dissolution dans la glycérine, par MM. Gordin et Harrison. 331

Pages

Moutarde de table ; méthode officielle pour son analyse 379
Néon ; sa présence dans les gaz des eaux minérales, par M. Moureu 17
Nickel ; nouvelle réaction caractéristique, par M. Pozzi-Escot 393
— ; réaction microchimique, par M. Pozzi-Escot . . . 394
— ; son dosage dans l'acier, par M. Dougherty. . . . 446
Nitriles ; leur dosage en présence des carbylamines, par M. Guillemard 109
Noix muscade ; méthode officielle pour son analyse. . 379
Œufs ; les jaunes d'œufs conservés 19
Opium ; dosage de la morphine, par M. Picard. . . 277
Or ; sa recherche, par M. Petersen. 22
— ; sa recherche et son dosage colorimétrique au moyen de la phénylhydrazine, par M. Pozzi-Escot 90
— ; sa recherche par voie humide dans les sables aurifères, par M. Fournier . . 148
— ; appareil pour les essais d'or, par M. Dard. . . . 425
Oxyanthraquinones ; réactions colorées, par M. Pinerua Alvarez. 9
Oxydases ; leur emploi comme réactifs chimiques, par M. Bourquelot. . . . 20
— ; leur caractérisation par la benzidine, par M. Denigès 203
— ; leur recherche dans le lait, par M. Denigès. . . . 203
Oxygène ; préparation de l'oxygène pur, par MM. Seyewetz et Poizat . . . 149
Pain ; examen microscopique ; caractérisation du seigle, du riz et du maïs, par M. Collin. 41
— ; méthode officielle pour son analyse. 215
Pain d'épices ; méthode officielle pour son analyse . . 485
Papier ; réactif pour déceler la pâte de bois mécanique, par M. Bergé 412
Papier à filtrer (fixation des substances dissoutes par le), par M. Mansier . . . 397
Pâtes alimentaires ; méthode officielle pour leur analyse 216
Pâtisseries ; méthode officielle pour leur analyse . . 215

Pages

Peroxydes ; caractères des peroxydes de calcium, strontium, magnésium et zinc, par MM. Forregger et Philipp 371
Pétroles ; détermination du pouvoir calorifique des pétroles gazeux, par M. Goutal. 1
Phénacétine ; sa caractérisation et sa différenciation du salophène et de l'aspirine, par M. Repiton . . . 268
— ; son dosage, par MM. Turner et Vanderleed. . . . 328
Phénylhydrazine ; son action sur quelques sels métalliques ; son emploi pour la recherche et le dosage colorimetrique de l'or, par M. Pozzi-Escot 90
— ; son emploi pour la caractérisation des molybdates, par M. Pozzi-Escot . . . 92
Photographie ; identification des révélateurs photographiques, par M. Cormimbœuf. 217 et 272
Picnomètres ; leur vérification, par M Sidersky. . . 228
Piment ; méthode officielle pour son analyse 379
Platine ; sa recherche, par M. Petersen. 22
Plomb ; sa présence dans les glaces et sorbets, par M. Gaullieur l'Hardy 127
— ; sa recherche dans les vins, par MM. Hubert et Alba 230
— ; sa recherche dans l'eau, par MM. Moffatt et Spiro . 452
— ; son dosage dans l'eau, par M. Klut. 452
Poids atomiques pour 1907. 75
Poiré; méthode officielle pour son analyse. 483
Prix de la Société chimique pour 1907 . . 83 et 260
Poivre ; méthode officielle pour son analyse 380
Potasse; son dosage dans les sels de potasse et les engrais, par MM. Kling et Engels . 25
—; son dosage dans les engrais 365
— ; sa recherche au moyen de l'acide phosphomolybdique, par M. Schlicht 477
Quinine; essai du sulfate de quinine, par M. Biginelli . 31
— ; modification à la réaction de la thalléioquinine, par M. Abensour 446
Quinquina ; dosage des alcaloïdes, par M. Matolcsy . . 411

Pages

Résine ; analyse de la colle de résine. 164
Révélateurs photographiques ; méthode systématique pour leur identification, par M. Cormimbœuf . . . 217
Saccharine ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 462
Safran; safran falsifié par addition de sel de Seignette, par M. Beddall Smith . . 35
— ; méthode officielle pour son analyse 382
Saindoux ; recherche du beurre de coco, par M. Robin 87
— ; procédé cfficiel pour son analyse 340
Salophène ; sa caractérisation et sa différenciation d'avec la phénacétine et l'aspirine, par M. Repiton . . 268
Sang; dosage de l'ammoniaque, par M. Labat. . . . 321
— ; procédé simple pour différencier le sang des divers animaux, par M. Piorkowsky 412
— ; sa recherche dans les urines et dans les fèces, par MM. Adler 479
Santal; caractères de son essence, par MM. Dohme et Engelhardt 36
Savons ; détermination de leur densité, par M. Bouchard. 192
— ; dosage de l'alcali total et de l'alcali libre, par M Grélot. 279
—; recherche et dosage du savon dans les corps gras émulsionnés, par M. Duyk . 345
Scories ; examen de leur pureté et de leur finesse de mouture 364
Silicates; leur attaque par les acides fluorhydrique et chlorhydrique, par M. Hinden . 22
Silice ; son dosage dans les minerais de fer contenant de l'alumine, par M. Graham Dean 253
Sirop de gomme ; recherche de la gélatine, par M. Vamvakas. 139
Sirops; méthode officielle pour leur analyse. 254
Son; recherche de la balle de riz, par M. Kinkels. . . . 92
Soufre; son dosage, par M. Berger 107
Strontiane; sa séparation de la baryte et de la chaux, par MM. Caron et Raquet. . . 107
— ; même sujet, par M. Bénédict 285

Pages

Strophantine (teneur des strophantus en, par M. Mann 293
Strophantus : ses caractères chimiques, par M Mann. . 293
Strychnine; son dosage, par MM. Webster et Pursel . . 113
— ; iodure double de bismuth et de strychnine cristallisé, par M Pozzi-Escot . . . 357
Sublimé; son emploi pour la conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse. par M. Grélot . . . 368
Sucramine ; méthode officielle pour sa recherche dans les aliments. 463
Sucres ; recherche du saccharose dans le lactose, par M. Leffman. 32
— ; emploi de la formaldoxime comme indicateur dans le titrage par la liqueur cupropotassique, par M. Griggi . 113
— ; réaction des sucres, par MM. Scherman et Williams. 165
— ; méthode officielle pour leur analyse 254
— ; emploi de tubes normaux pour le dosage du saccharose, par M. Rousset. . . 468
Sulfocyanures ; leur recherche en présence des ferrocyanures et des ferricyanures, par MM. Browning et Palmer. 449
Sulfonal ; sa recherche dans le trional et le tétronal, par M. Gabutti 406
Sumacs : leurs caractères et ceux de leurs succédanés, par M. Collin 349
Talc ; sa recherche dans la farine, par M Collin. . . 308
Tannins (action du formol sur les), par MM. F. Jean et Frabot 49
— ; son dosage dans le vin, par M. Feldmann . 113 et 195
— ; son dosage par l'iode, par M. Cormimbœuf 395
— : même sujet, par M. F. Jean 426
Tartres ; dosage de l'acide tartrique. par M. Carles 242 et 355
— ; bitartrate de potasse étalon. par M Carles. . . . 276
Tétronal ; recherche du sulfonal, par M. Gabutti . . . 406
Titane ; réaction très sensible pour sa recherche, par M. Knecht 451
Toxicologie ; recherche toxicologique des médicaments nouveaux, par M. Panzer . 33
Trional recherche du sulfonal, par M. Gabutti . . . 406
Uranium ; son dosage en présence du vanadium, par M. Finn 153
Urine ; recherche de traces de glucose, par M. Moitessier . 17
— ; critique de la méthode de Joulie pour le dosage de l'acidité urinaire, par M Repiton. 94
— ; uréomètres, par M. Pozzi-Escot. 135
— ; dosage du chlore urinaire, par M Repiton 139
— ; détermination du soufre sous ses divers états. par M Desmoulière. 150
— ; dosage de l'acide salicylique, par M. Wiley. . . . 161
— ; dosage de l'urée, par M. Wiley 161
— ; dosage de l'acide urique, par M. Wiley 162
— ; dosage de la créatinine, par M. Wiley 162
— ; dosage de la xanthine, par M. Wiley. 163
— ; préparation de l'hypobromite de soude, par M. Blarez. 206
— ; modification à l'uréomètre Regnard, par M. Pozzi-Escot. 263
— : son analyse et interprétation des résultats, par M. le Dr Huguet 313
— ; étude de quelques uréomètres, par M. Garcia . . 390
— ; recherche de l'atoxyl, par M. Bougault. 406
— ; dosage de l'acidité, par M. Kollo 415
— ; dosage de l'acétone, par M. Denigès . . . 444 et 476
— ; recherche du sang, par MM. Adler 479
Vanadium ; son dosage en présence de l'uranium, par M Finn 153
— ; essais sur la réduction de son pentoxyde, par M. Mdivani 305
Vanille : méthode officielle pour son analyse 382
Vin : recherche des matières colorantes étrangères, par MM. F Jean et Frabot . . 52
— ; arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour leur analyse 76
— ; dosage du tannin, par M. Feldmann . . . . 113 et 195
— ; recherche des fraudes dans les vins ; caractérisation du mouillage, par M. Halphen 129 et 196
— ; recherche des colorants étrangers, par M. Astruc. . 140
— ; dosage des éthers, par M. Hubert 191

Pages

—; recherche de l'arsenic, du cuivre, du plomb et du zinc dans les vins, par MM. Hubert et Alba 230
—; influence de la congélation des vins sur leur composition, par M. Rousseaux . . 240
—; dosage du manganèse, par M Hubert 264
—; recherche de l'acide salicylique, par M. Vitali . . . 331
—; teneur en acide malique des moûts et des vins, par M. Mestrezat 347
—; dosage de l'acidité dans les vins colorés, par M. Guerin . 367
—; recherche des acides minéraux 373
—; présence de l'acide borique dans les vins de Sicile, par M. Azarelli 411
—; décret relatif à la répression des fraudes dans les vins 417
—; recherche du fluor, par M. Vandam 466

Vinaigre; recherche des acides minéraux 373

Yttria (séparation des terres de l'), par M. James . . . 478

Zinc; analyse du zinc industriel 111
—; méthode extrêmement sensible pour sa précipitation, par MM. Bertrand et Javillier. 179
—; son dosage titrimétrique, par M. Repiton. . . . 183
—; sa recherche dans les vins, par MM. Hubert et Alba. . 230
—; caractères microchimiques du zincate de calcium, par M. Pozzi-Escot 237
—; son dosage volumétrique, par M. Muller 244

TABLE DES AUTEURS

	Pages
ABENSOUR. Modification à la réaction de la thalléioquinine	446
ADAIR. Dosage du cyanure de potassium dans les cyanures industriels	323
ADLER. Recherche du sang dans l'urine et dans les fèces.	479
ALBA ET HUBERT. Recherche des métaux dans les vins	230
ALBAHARY. Séparation et dosage des acides organiques dans les végétaux.	443
ALCOCK. Appareil à densité	164
ANDREWS. Séparation du chlore d'avec le brome	326
ASTRUC. Recherche des colorants étrangers dans le vin.	140
AZARELLI Presence de l'acide borique dans les vins de Sicile	411
BARNES ET PARSONS. Dosage du glucinium	280
BARONI. Recherche des azotates dans les iodures alcalins	112
BEDDALL SMITH. Safran falsifié	35
BELLIER. Recherche des farines étrangères dans la farine de blé.	224
BÉNÉDICT. Recherche du baryum, du strontium et du calcium	285
BENNETT ET PROCTER. Indice de bromuration pour la différenciation des huiles de poisson	414
BERGÉ. Réactif pour déceler la pâte de bois mécanique dans le papier.	412
BERGER. Dosage du soufre	107
BERTRAND ET JAVILLIER. Précipitation de traces de zinc	179
BEYTHIEN, HEMPEL ET KRAFT. Dosage du manganèse dans les eaux	25
BIGINELLI. Essai du sulfate de quinine	31
BLAREZ. Préparation de l'hypobromite de soude	206
BOHRISCH. Réactif vanilline-acide chlorhydrique pour différencier le camphre artificiel du camphre naturel	413
BOLLENBACH. Dosage du chrome par le permanganate de potasse	448
BORDAS ET D'ARSONVAL. Distillation et dessiccation dans le vide à l'aide de basses températures	4
BOUCHARD. Sur la densité des savons	192
BOUGAULT. Recherche et dosage de l'arrhénal et de l'atoxyl	406
BOURQUELOT. Les oxydases employées comme réactifs chimiques	20
BROWNING ET DRUSHEL. Séparation du magnésium d'avec les alcalis	478
BROWNING ET PALMER. Séparation et recherche des ferrocyanures, ferricyanures et sulfocyanures	449
BRUÈRE. Caractérisation du lait cru	67
BRUYLANTS. Emploi de l'hémoglobine pour différencier les aldéhydes d'avec les acétones	453
BUISSON. Dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler. . 65 et	320
CARLES. Analyse des dérivés tartriques du vin . 242 et	355
— Bitartrate de potasse étalon	276
CARLETTI. Recherche du phénol dans l'acide salicylique.	456
CARON ET RAQUET. Séparation de la baryte, de la strontiane et de la chaux	107
CASARES GIL. Représentation graphique des résultats d'analyse des eaux minérales	369
CHACE (MAC) Dosage du citral dans l'essence de citron.	208
CHAPMAN ET WHITTERIDGE. Dosage de l'acide tartrique.	287
CLAESSENS. Examen microscopique des fausses monnaies	370
— Dosage de l'oxygène dans l'eau oxygénée.	410
COLLIN. Examen microscopi-	

Pages

que du pain ; caractérisation du seigle, du riz et du maïs 41
— Les farines talquées. . . 308
— Les sumacs et leurs succédanés. 349
COPPALLE. Analyse des lithopones. 62
CORMIMBŒUF. Identification des révélateurs photographiques. . . . . 217 et 272
— Dosage de l'iode dans les iodes bruts ou sublimés. . 307
— Dosage du tannin par l'iode. 395
CUNIASSE Caractérisation de l'essence d'absinthe . . . 133
DARD. Appareil pour les essais d'or et d'argent 425
DARROCH ET MEIKLEJOHN. Dosage volumétrique de l'étain 281
D'ARSONVAL ET BORDAS. Distillation et dessiccation dans le vide à l'aide de basses températures 4
DAVIS ET KLEIN. Analyse de la céruse. 453
DENIGÈS. Recherche des halogènes au moyen de la réaction de Schlagdenhauffen . 15
— Réaction caractéristique du glycocolle 19
— Emploi de la benzidine pour la recherche des oxydants 203
— Recherche de l'eau oxygénée par la benzidine. . . 205
— Recherche du chrome à l'aide de l'eau oxygénée. . 245
— Dosage de l'acétone dans l'urine. . . . . 444 et 476
DESMOULIÈRE. Les soufres urinaires. 150
DEUSSEN. Dosage de l'acide sulfurique dans l'acide fluorhydrique. 322
DOHME ET ENGELHARDT. Essence de santal 36
DOUGHERTY. Dosage du nickel dans l'acier. 446
DRUSHEL ET BROWNING. Séparation du magnésium d'avec les alcalis 478
DUNLOP. Préparation d'alcool exempt d'aldéhyde . . . 416
DUYK. Recherche et dosage du savon dans les corps gras émulsionnés 345
— Recherche et dosage de traces de manganèse. . . . 465
ENGELHARDT ET DOHME. Essence de santal 36
ENGELS ET KLING. Dosage de la potasse 25
ERDMANN ET MAKOWKA. Dosage et séparation du cuivre au moyen de l'acétylène. 284
ERDMANN ET TOMASCZEWSKI. Eugatol, teinture pour cheveux 372
FARSÖE. Dosage iodométrique des chromates et du bioxyde de manganèse . . 282
FELDMANN. Dosage du tannin dans le vin 113
FILIPP ET MEERBURG. Réaction microchimique du cuivre. 110
FINN. Dosage de l'uranium et du vanadium 153
FLORA. Dosage du cadmium . 286
FONZES-DIACON Sulfure d'aluminium pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. 405
FORREGGER ET PHILIPP. Caractères de quelques peroxydes 371
FOURNIER. Recherche de l'or par voie humide dans les sables aurifères 148
FRABOT ET F. JEAN. Action du méthanal sur les tannins 49
— Recherche des matières colorantes étrangères dans les vins rouges 52
GABUTTI. Recherche du sulfonal dans le trional et le tétronal 406
GARCIA. Etude sur quelques uréomètres 390
GASTINE. Recherche du riz et du maïs dans la farine de froment . . . . 85 et 427
GORDIN ET HARRISON. Dosage de la morphine dissoute dans la glycérine . . 331
GOUTAL. Détermination du pouvoir calorifique des gaz et des liquides volatils . . 1
GRAHAM DEAN. Dosage de la silice dans les minerais de fer contenant de l'alumine . 253
GREGORY ET MAC FARLANE. Dosage de l'acide carbonique et du carbone 110
GRÉLOT. Inconvénients du bichromate de potasse pour la conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse 246
— Dosage de l'alcali total et de l'alcali libre dans les savons 279
— Conservation par le sublimé des échantillons de lait destinés à l'analyse . . 368
GRIGGI. Emploi de la formaldoxime comme indicateur dans le dosage du sucre par la liqueur cupropotassique . 113

Pages

GUÉRIN. Dosage de l'acidité dans les vins colorés . . . 367
GUILLEMARD. Dosage des nitriles et des carbylamines . 109
GUNN ET HARRISON. Réaction de l'adrénaline . . . 455
HALPHEN. Recherche des fraudes des vins. . 129 et 196
HARRISON ET GORDIN. Dosage de la morphine dissoute dans la glycérine . . 331
HARRISON ET GUNN. Réaction de l'adrénaline . . . 455
HEMPEL, BEYTHIEN ET KRAFT. Dosage du manganèse dans les eaux . . . 25
HENRICI. Conservation de l'eau oxygénée. 453
HENDRICK. Dosage de la chaux caustique au moyen du sucre. 449
HERVIEUX ET PORCHER Caractérisation de l'acétone . 366
HILL ET ROSANOFF. Dosage du chlore 325
HINARD. Dosage de l'extrait sec dans le lait. 471
HINDEN. Attaque des silicates par les acides fluorhydrique et chlorhydrique 22
HUBBARD ET PHELS. L'acide succinique comme type dans l'acidimétrie. 453
HUBERT. Dosage des éthers dans les vins 191
— Dosage du manganèse dans les vins 264
HUBERT ET ALBA. Recherche des métaux dans les vins . 230
HUGUET. Analyse des urines. 313
ISNARD. Dosage du beurre dans le lait par le procédé Marchand 359
JAMES. Séparation des terres de l'yttria 478
JAVILLIER ET BERTRAND. Précipitation de traces de zinc 179
JEAN (F.). Etude sur les méthodes d'expertise du beurre 385, 430 et 472
— Titrage du tannin par l'iode. 426
JEAN (F.) ET FRABOT. Action du méthanal sur les tannins 49
— Recherche des matières colorantes étrangères dans les vins rouges. 52
KIMPFLIN Recherche du méthanal dans les végétaux verts 150
KINKELS. Recherche de la balle de riz dans le son. . 92
KLEIN ET DAVIS. Analyse de la céruse. 153

Pages

KLING ET ENGELS. Dosage de la potasse 25
KLUT. Dosage du plomb dans l'eau 452
KOLLO, Dosage de l'acidité urinaire 415
KOMAROWSKI. Dosage volumétrique de l'acide sulfurique dans les eaux 282
KRAFT, HEMPEL ET BEYTHIEN. Dosage du manganese dans les eaux. . . . 25
KRŒMER Coloration artificielle des fleurs . . . 373
KUECHT. Réaction du titane . 451
LABAT. Dosage de l'ammoniaque dans le lait et dans le sang 321
LANG, RODGER ET MANNING. Dosage de l'acide borique seul et en présence de l'acide phosphorique 410
LAWALL. Eau oxygénée . . 113
LEFFMAN. Recherche du saccharose dans le lactose . . 32
LEGROS. Examen cristallographique du beurre. . . . 110
LELLI. Recherche du bicarbonate de soude dans le lait au moyen de l'aspirine . . . 455
LENOBLE. Formule pour le calcul du pouvoir calorifique des combustibles 150
LETURC. Recherche de l'acide urique dans les calculs . . 194
LIDOFF. Dosage volumétrique de l'hydrogène dans les substances organiques . . . 478
LÖB Analyse du bioxyde de baryum 477
LOTHIAN. Dosage du camphre dans l'huile camphrée . . 35
LOW. Dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les minerais 207
LYNCH ET VANDERKLED. Recherche du baume de gurjum dans le baume de copahu 455
MAC FARLANE ET GREGORY. Dosage de l'acide carbonique et du carbone 110
MAKOWKA ET ERDMANN. Dosage et séparation du cuivre par l'acétylène 284
MALHERBE. Appareil pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates . . . 261
— Modification du laveur à potasse de Maquenne. . . 318
MANN. Strophantus et strophantine 293
MANNING, LAND ET RODGER. Dosage de l'acide borique seul et en présence de l'acide phosphorique . . . 410

Pages

MANSIER. Fixation des substances dissoutes par le papier à filtrer. 397
MARCILLE. Indice d'iode des huiles d'olive tunisiennes . 188
MATOLCSY. Dosage des alcaloïdes du quinquina . . . 411
MDIVANI. Essais sur la réduction du pentoxyde de vanadium 305
MEERBURG ET FILIPP. Réaction microchimique du cuivre 110
MEIKLEJOHN ET DARROCH. Dosage volumetrique de l'étain 281
MESTREZAT Dosage des acides tartrique et malique par le permanganate de potasse. 173
— L'acide malique dans les moûts et les vins 347
MILLER ET RICHMOND. Etude sur les antiseptiques ajoutés au lait 290
MOFFAT ET SPIRO. Recherche du plomb dans l'eau. . . 452
MOITESSIER. Recherche de traces de glucose dans l'urine. 17
MOORE. Analyses d'asa fœtida. 73
MORTON. Dosage du benzène dans le gaz d'éclairage . . 372
MOSER. Dosage du bismuth sous forme de phosphate en presence du cadmium et du cuivre. 23
MOUREU. Présence du néon dans les gaz des eaux minérales 17
MULLER. Dosage volumétrique du zinc. 244
NOYES. Méthode systématique d'analyse qualitative . 67, ... 154 et 248
OLIVER Y RODÈS. Appareil pour le dosage de l'acide carbonique 370
PAIETTA. Solubilité de quelques benzoates. 32
PALMER ET BROWNING. Séparation et recherche des ferrocyanures, ferricyanures et sulfocyanures 449
PANZER. Recherche toxicologique des médicaments nouveaux. 33
PARSONS ET BARNES. Dosage du glucinium 280
PATEIN. Dosage du lactose dans le lait 269
PELLET. Présence de l'acide salicylique dans les tomates ; la question des expertises 10
— Sur la calcination des précipités du sulfate de baryum. . . . . 186 et 318

Pages

PETERSEN. Recherche de l'or et du platine 22
PHELS ET HUBBARD. L'acide succinique comme type dans l'acidimétrie. 453
PHILIPP ET FORREGGER. Caractères de quelques peroxydes 371
PICARD. Dosage de la morphine dans l'opium . . . 277
PINERUA ALVAREZ. Réactions colorées de quelques composés organiques 9
PIORKOWSKY. Procédé simple pour différencier le sang des divers animaux. 412
POIZAT ET SEYEWETZ. Préparation de l'oxygène pur . 149
POPPLEWELL BLOXAM. Dosage de l'indigotine . . . 289
PORCHER ET HERVIEUX. Caractérisation de l'acétone . 366
POZZI-ESCOT. Action de la phénylhydrazine sur quelques sels métalliques ; recherche et dosage colorimétrique de petites quantités d'or 90
— Réaction des molybdates . 92
— Appareil à entraînement par la vapeur 102
— Uréomètres. 135
— Le reactif vanilline-acide chlorhydrique pour la caracterisation des ferments solubles 141
— Caractérisation microchimique du zincate de calcium . 237
— Modification à l'uréomètre Regnard 263
— Recherche microchimique du brome 316
— Iodure double de bismuth et de strychnine cristallisé . 357
— Iodure double de bismuth et de cocaïne 358
— Nouvelle réaction caractéristique du nickel. . . . 393
— Réaction microchimique du nickel. 394
PROCTER ET BENNETT. Indice de bromuration pour la différenciation des huiles de poisson 414
PURSEL ET WEBSTER. Dosage de la strychnine 113
RANWEZ. Nouvel appareil pour la production de l'hydrogène sulfuré 7
— Combustion spontanée du coton-poudre 479
RAQUET ET CARON. Séparation de la baryte, de la strontiane et de la chaux . . . 107
REPITON. Analyse des lithopones. 93

Pages

— Critique de la méthode de Joulie pour le dosage de l'acidité urinaire 94
— Sur un cas de formation du chlorure d'azote 96
— Dosage du chlore urinaire. 139
— Moyen de fixer les tuyaux en caoutchouc aux prises de gaz 142
— Dosage du zinc 183
— Recherche et différenciation de la phénacétine, de l'aspirine et du salophène . . . 268
RIEGLER. Dosage des iodures en présence des bromures et des chlorures 283
RICHMOND ET MILLER. Etude sur les antiseptiques ajoutés au lait 290
ROBERTSON. Dosage volumétrique du mercure . . . 451
ROBIN. Recherche de la margarine et du beurre de coco dans le beurre. . . 14 et 40
— Recherche du beurre de coco dans le saindoux 87
— Recherche du beurre de coco dans le beurre de cacao. . 181
ROCQUES. Compte rendu du Congrès d'hygiène alimentaire de Paris . 103, 143 et 200
RODGER, MANNING EL LANG. Dosage de l'acide borique seul et en présence de l'acide phosphorique 410
RONCHÈSE. Dosage de l'ammoniaque 366
ROSANOFF ET HILL. Dosage du chlore 325
ROSCŒ H. SCHAW. Les farines blanchies 35
ROTH. Appareil pour l'essai des essences minérales . . 164
ROUSSEAUX. Influence de la congélation sur la composition du vin 240
ROUSSET. Tubes normaux pour le dosage polarimétrique du saccharose . . . 468
SCHAEFER. Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme humain. . . . . . 52 et 97
SCHERMAN ET WILLIAMS. Réaction des sucres . . . 165
SCHLICHT. L'acide phosphomolybdique, réactif du potassium 477
SCHMATOLLA. Essai de l'eau oxygénée 24
SEYEWETZ ET POIZAT. Préparation de l'oxygène pur . 149
SIDERSKY. Tableau des principales constantes physico-chimiques des matières grasses. 59
— Vérification des picnomètres 228
SPIRO ET MOFFAT. Recherche du plomb dans l'eau . . . 452
SULLIVAN. Réaction caractéristique de l'acide tartrique. 209
TOMASCZEWSKI ET ERDMANN. Eugatol, teinture pour cheveux 372
TRUCHOT. Sur la calcination du sulfate de baryte . . . 267
TURNER ET VANDERLEED. Dosage de l'acétanilide et de la phénacétine 328
UTZ. Essai du baume de copahu 36
— Essai de la graisse de laine. 455
VAMVAKAS. Caractérisation des gommes au moyen du réactif de Nessler 12
— Caractérisation de la gélatine au moyen du réactif de Nessler 58
— Recherche de la gélatine dans le sirop de gomme. . 139
VANDAM. Recherche du fluor dans le vin 466
VANDERKLED ET LYNCH. Recherche du baume de gurjum dans le baume de copahu 455
VANDERLEED ET TURNER. Dosage de l'acétanilide et de la phénacétine. 328
VICTOR. Analyse de l'étain . 324
VITALI. Recherche de l'acide salicylique dans le vin et les conserves 331
VREVEN. Nouvelle réaction de l'huile de foie de morue. . 33
WAGNER. Dosage de l'antimoine dans le caoutchouc . 326
WEBSTER ET PURSEL. Dosage de la strychnine 113
WHITTERIDGE ET CHAPMAN. Dosage de l'acide tartrique . 287
WILEY. Influence de l'acide salicylique sur la digestion et la santé 160
— Dosage de l'acide salicylique dans l'urine 161
— Dosage de l'urée 161
— Dosage de l'acide urique . 162
— Dosage de la créatinine. . 162
— Dosage de la xanthine . . 163
WILLIAMS ET SCHERMAN. Réaction des sucres . . . 165
WOLFF. Recherche de l'alcool méthylique dans les eaux-de-vie 470
YOCKEY. Dosage rapide de l'antimoine dans les alliages d'imprimerie. 206

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie





